

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA



E

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



E

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO



FORTALECIMENTO E TENSÕES RESIDUAIS EM SELANTES VITROCERÂMICOS
PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

REFORZAMIENTO Y TENSIONES RESIDUALES EN SELLOS VITROCERÁMICOS
PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Virgínia Moreira Justo

Ponta Grossa

2019

VIRGÍNIA MOREIRA JUSTO

FORTALECIMENTO E TENSÕES RESIDUAIS EM SELANTES VITROCERÂMICOS
PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

Tese apresentada para obtenção do título de doutora na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Física.

Orientadores: Dr. Francisco Carlos Serbena, Dra. María Jesús Pascual Francisco e Dr. Jose Ramon Ares

Ponta Grossa-PR

2019

Dedico este trabalho à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por tudo.

Agradeço à minha família, Mãe, Carol, Zando, Bibe, Keka e Graci por sempre estarem dispostos a me ajudar em toda e qualquer situação.

Agradeço à extensão da minha família, Gustavo, Fabrício, Danilo, Paula, Marcos e Flávio pela força e pelas conversas encorajadoras.

Agradeço aos meus amigos Silvio e Vagner pela parceria de sempre.

Agradeço aos meus orientadores, Francisco Serbena e María Jesus Pascual por toda a orientação e ajuda durante a realização desse trabalho.

Agradeço às agências que de alguma forma colaboraram financeiramente para esse projeto: CAPES, CNPq, Fundação Araucária, EPG, ICV, UGF, Finep e CSIC.

Agradeço ao C-LABMU pelo uso dos equipamentos.

Agradeço ao pessoal do grupo GPMS pelo apoio.

Agradeço ao Mateus, por toda a força, apoio e paciência.

Epígrafe.....

RESUMO

Vitrocerâmicos têm sido utilizados como selantes para células combustíveis de óxido sólido devido a suas propriedades, tal como a capacidade de variar o coeficiente de expansão térmica através da modificação de sua composição. Uma vez que vitrocerâmicos são frágeis, o estudo de suas propriedades mecânicas é necessário. Amostras com base na composição BaO/SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂ foram estudadas. Para a composição BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂, a variação da dureza e do módulo elástico foram medidos após um tratamento térmico inicial e depois de submetidas a ciclos térmicos de 750°C de 5h. Para tratamentos térmicos de 100h a 800°C, a dureza permanece a mesma após a ciclagem térmica. Já aumentando a temperatura do tratamento inicial para 850°C, a dureza diminui após a ciclagem térmica. O módulo elástico permanece constante. A tenacidade à fratura aumenta com tratamentos térmicos de até 100h em 800°C e após, permanece constante devido a cristalização da vitrocerâmica com um valor de 1,4 MPa.m^{1/2}.

Tensões residuais foram medidas em uniões de vidro e aço Crofer22APU produzidas por fusão a laser. No vidro, a tensão medida por microindentação Vickers foi de -290 ± 40 MPa. As tensões no aço medidas por difração de raios X variaram de 210 a 355 MPa, em valores próximos a sua tensão de escoamento plástico. Tensões residuais medidas no eletrólito sobre anodo por espectroscopia Raman foram de -480 ± 90 MPa. Já nas uniões aço/vitrocerâmica 7,5B (Ba)/eletrólito/ânodo tratadas termicamente em 850°C por 10h e cicladas, as tensões no eletrólito foram menores, entre -150 e -270 MPa.

Variações na composição SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂ foram estudadas. Em um estudo, a razão SrO/MgO foi mantida constante igual a 1,5 e a concentração de SiO₂ variou de 50 a 65% em mol. Em outro estudo, 5% e 10% de Al₂O₃ (mol%) foram adicionados. A última composição estudada foi com adição de 15% de fibras de ZrO₂ (wt%). Medidas de dilatometria, DTA e sinterização utilizando microscopia a quente foram realizadas. As melhores composições foram 10B (Sr)+5Al e Mg1.5-50(Sr).

As composições 10B(Sr), 10B(Sr) +5Al e 10B(Sr)+ZrO₂ foram caracterizadas mecanicamente através de medidas de dureza, módulo elástico, resistência a fratura biaxial, tenacidade a fratura, tensões residuais, adesão e auto cura. A difração de raios X indicou principalmente a cristalização da fase Sr₂MgSi₂O₇ na composição 10B(Sr) quando tratada termicamente a 750°C em até 800h. Essa fase também

aparece no início do tratamento térmico para a composição 10B(Sr)+5Al. Após 100h, aparece também a fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Em ambas as composições, análise por EDS revelaram o aparecimento de fases com composição $(1-x)\text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ e silicatos de Mg e Sr.

A tenacidade a fratura da composição 10B(Sr) foi ligeiramente superior à tenacidade da composição 7,5B(Ba). Além disso, a cristalização da composição 10B(Sr) é menor, fazendo com que ela seja mais favorável ao uso como selante do que a composição 7,5B(Ba).

Testes realizados de resistência a fratura em temperatura ambiente e 750°C indicaram que a adição de fibras de ZrO_2 aumentaram a resistência mecânica em relação à composição 10B(Sr). A composição 10B(Sr)+5Al também apresentou uma resistência mecânica comparável às amostras de 10B(Sr)+15 ZrO_2 após 800h de tratamento térmico.

A melhor adesão com o aço Crofer22APU após tratamento térmico de 850°C por 10h foi o da composição 10B(Sr), sendo igual a $17 \pm 2 \text{ J.m}^2$. A adesão das composições 10B(Sr)+15 ZrO_2 e 10B(Sr)+5Al foram influenciadas pela porosidade. As composições 10B(Sr)+15 ZrO_2 e 10B(Sr)+5Al apresentaram melhor autocura que a composição 10B(Sr), sendo superior a composição 10B(Sr)+5Al.

A maior tensão residual no eletrólito em uniões aço Crofer22APU/vitrocerâmica/eletrólito/anodo submetidas a 850°C por 10h foi o da composição 10B(Sr), de -620 MPa.

RESUMEN

Los materiales vitrocerámicos se han utilizado como sellos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) debido a sus propiedades, como la capacidad de variar el coeficiente de expansión térmica modificando su composición. Sin embargo al igual que la cerámica y el vidrio, los materiales vitrocerámicos son frágiles y es necesario estudiar y optimizar sus propiedades mecánicas. Se han preparado materiales dentro del sistema de composición $\text{BaO} / \text{SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Para la composición de conteniendo BaO , la dureza y la variación del módulo elástico se midieron después de un tratamiento térmico inicial y después de someterse a ciclos térmicos de 750°C durante 5h. Para tratamientos térmicos de 100h a 800°C , la dureza permanece igual después del ciclo térmico. Ya aumentando la temperatura de tratamiento inicial a 850°C , la dureza disminuye después del ciclo térmico. El módulo elástico permanece constante. La resistencia a la fractura aumenta con los tratamientos térmicos hasta 100 h a 800°C y luego permanece constante debido a la cristalización de la vitrocerámica con un valor de $1.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Las tensiones residuales se midieron en uniones de vidrio y acero Crofer22APU producidas por fusión láser. En vidrio, el voltaje medido por microindentación de Vickers fue de $-290 \pm 40 \text{ MPa}$. Las tensiones en el acero medidas por difracción de rayos X oscilaron entre 210 y 355 MPa, cerca de su límite elástico plástico. Los voltajes residuales medidos en el electrolito anódico por espectroscopía Raman fueron $-480 \pm 90 \text{ MPa}$. En las uniones tratadas térmicamente acero / vitrocerámico de 7,5 B (Ba) / electrolito / ánodo a 850°C durante 10 h y tras ciclado térmico, los voltajes del electrolito fueron menores, entre -150 y -270 MPa.

Se estudiaron las variaciones en la composición dentro del sistema $\text{SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. En el estudio, la relación SrO / MgO se mantuvo constante en 1.5 y la concentración de SiO_2 varió de 50 a 65% molar. En otro estudio, se agregó 5% y 10% de Al_2O_3 (% en moles). La última composición estudiada fue la adición de 15% de fibras de ZrO_2 (% en peso). Se realizaron mediciones de dilatometría, OTD y sinterización utilizando microscopía de calefacción. Las mejores composiciones fueron 10B (Sr) + 5Al y Mg1.5-50 (Sr).

Las composiciones 10B (Sr), 10B (Sr) + 5Al y 10B (Sr) + ZrO_2 se caracterizaron mecánicamente por dureza, módulo elástico, resistencia a la fractura biaxial, tenacidad a la fractura, tensión residual, adhesión y medidas de autocurado. La

difracción de rayos X indicó principalmente la cristalización de la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ en la composición 10B (Sr) cuando se trató térmicamente a 750°C hasta 800 h. Esta fase también aparece al comienzo del tratamiento térmico para la composición 10B (Sr) + 5Al. Después de 100 h, también aparece la fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. En ambas composiciones, el análisis EDS reveló la aparición de fases con los silicatos de la composición $(1-x)\text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ y Mg y Sr.

La tenacidad a la fractura de la composición 10B(Sr) fue ligeramente mayor que la tenacidad de la composición 7.5B (Ba). Además, la cristalización de la composición 10B (Sr) es más pequeña, por lo que es más favorable para su uso como sello que la composición 7.5B (Ba).

Las pruebas de resistencia a la fractura a temperatura ambiente y 750°C indicaron que la adición de fibras de ZrO_2 aumentó la resistencia mecánica en comparación con la composición 10B (Sr). La composición 10B(Sr) + 5Al también mostró una resistencia mecánica comparable a las muestras 10B (Sr) + 15ZrO_2 después de 800 h de tratamiento térmico.

La mejor adhesión con acero Crofer22APU después del tratamiento térmico de 850°C durante 10 h fue la composición 10B (Sr), que es $17 \pm 2 \text{ J.m}^2$. La adhesión de las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO_2 y 10B (Sr) + 5Al fue influenciada por la porosidad. Las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO_2 y 10B (Sr) + 5Al mostraron mejor autocuración que la composición 10B (Sr), siendo superiores a la composición 10B (Sr) + 5Al.

La tensión residual de electrolito más alta en juntas de acero Crofer22APU / vitrocerámico / electrolito / ánodo sometidas a 850°C durante 10h fue la composición 10B (Sr) de -620 MPa.

ABSTRACT

Glass-ceramics have been used as solid oxide cell selectors due to their properties, such as a capability to vary the coefficient of economic expansion through the use of their composition. Since glass-ceramics are brittle, the study of their mechanical properties is necessary. Samples based on BaO / SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂ composition were studied. For the composition BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂, a variation of hardness and elastic modulus were measured after an initial heat treatment and after undergoing thermal cycles of 750°C of 5h. For heat treatments of 100h at 800 °C, the hardness remains the same after thermal cycling. Reducing the initial treatment temperature to 850 ° C, the hardness decreases after thermal cycling. The elastic modulus remains constant. Fracture toughness increases with thermal control up to 100h at 800°C and remains constant after crystallization of the glass-ceramic with a value of 1.4 MPa.m^{1/2}.

Residual stresses were measured on Crofer22APU steel and glass joint produced by laser fusion. In glass, the stress measured by Vickers microindentation was -290 ± 40 MPa. Stresses in steel measured by X-ray diffraction ranged from 210 to 355 MPa, close to their plastic yield strength. Residual stresses measured on the anode electrolyte by Raman spectroscopy were -480 ± 90 MPa. In the steel/glass-ceramic/electrolyte/anode unions heat treated at 850 °C for 10h and cycled, the electrolyte stresses were lower, between -150 and -270 MPa.

Variations in SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂ composition were studied. In one study, the SrO / MgO ratio was kept constant at 1.5 and the SiO₂ concentration ranged from 50 to 65 mol%. In another study, 5% and 10% Al₂O₃ (mol%) were added. The last composition studied was with the addition of 15% ZrO₂ fibers (wt%). Dilatometry, DTA and sintering measurements using hot microscopy were performed. The best compositions were 10B(Sr)+5Al and Mg1.5-50 (Sr).

The compositions 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al and 10B(Sr)+ZrO₂ were mechanically characterized by measures of hardness, elastic modulus, biaxial strength, fracture toughness, residual stress, adhesion and self-healing. X-ray diffraction indicated mainly crystallization of the Sr₂MgSi₂O₇ phase in composition 10B(Sr) when heat treated at 750°C for 800h. This phase also appears at the beginning of the heat treatment for composition 10B(Sr)+5Al. After 100h, the SrAl₂Si₂O₈ phase also

appears. In both compositions, analysis by EDS revealed the appearance of phases with composition $(1-x) \text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ and Mg and Sr silicates.

The fracture toughness of composition 10B (Sr) was slightly higher than the toughness of composition 7.5B (Ba). In addition, the crystallization of composition 10B (Sr) is smaller, making it more favorable for use as a sealant than composition 7.5B (Ba).

Tests of fracture resistance at room temperature and 750°C indicated that the addition of ZrO_2 fibers increased the mechanical strength compared to composition 10B(Sr). The composition 10B(Sr)+5Al also showed comparable mechanical strength to 10B (Sr)+15 ZrO_2 samples after 800h of heat treatment.

The best adhesion with Crofer22APU steel after heat treatment of 850°C for 10h was the composition 10B(Sr), being equal to $17 \pm 2 \text{ J.m}^2$. The adhesion of compositions 10B (Sr)+15 ZrO_2 and 10B(Sr)+5Al were influenced by porosity. Compositions 10B (Sr)+15 ZrO_2 and 10B (Sr)+5Al showed better self-healing than composition 10B(Sr), being superior to composition 10B(Sr)+5Al. The highest residual stress in Crofer22APU/vitroceraamic/electrolyte/anode joints subjected to thermal treatment at 850°C for 10h was the composition 10B(Sr) of -620 MPa.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Princípio de funcionamento de uma célula à combustível.....	24
Figura 2.2: Esquema de união da célula a combustível com os interconectores, indicando o contato de combustível com o ânodo e de ar com o cátodo.....	27
Figura 2.3: Esquema da configuração de uma célula plana desenvolvida pelo centro de pesquisa de Jülich na Alemanha (Forschungszentrum Jülich)	28
Figura 2.1.1: a) Estrutura atômica de um cristal. b) Estrutura atômica amorfa.....	29
Figura 2.1.2: Diagrama de transição vítrea.....	30
Figura 3.3.1: Tratamentos térmicos utilizados para a obtenção das vitrocerâmicas....	37
Figura 3.4.1: Ilustração das uniões estudadas: a) meia célula, vitrocerâmica e aço; b) aço, vitrocerâmica e aço.....	38
Figura 3.4.2: Tratamento térmico utilizado no preparo das uniões com as composições 7,5B(Ba), 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO ₂	39
Figura 3.4.3: Ciclo térmico aplicado em algumas amostras para o estudo de envelhecimento térmico.....	39
Figura 3.5.2.1: Exemplo de curva obtida por dilatometria, sendo representada a curva do vidro 10B(Sr)+5Al como exemplo.....	42
Figura 3.5.3.1: Exemplo de imagem obtida por microscopia de calefação que mostra a variação da forma da amostra com o aumento da temperatura.....	44
Figura 3.5.3.2: Exemplo de curva de densificação obtida por microscopia de calefação.....	45
Figura 3.5.4.1: Exemplo de uma típica curva de ATD para uma vitrocerâmica indicando a temperatura de transição vítrea (T _g), temperatura de início de cristalização (T _x), temperatura de cristalização (T _c) e temperatura de fusão (T _m).....	46

Figura 3.5.5.1: Difração de raios X por um cristal.....	47
Figura 3.5.6.1: volume de interação entre um feixe de elétrons e um sólido.....	51
Figura 3.6.4.3: Amostra com três indentações Vickers	63
Figura 3.6.4.2.1: a) Entalhe Chevron em uma amostra de soda-lime após teste de flexão; b) Visão lateral de uma amostra de soda-lime com entalhe Chevron antes do teste de flexão.	65
Figura 3.6.4.2.2.: a) Extensão de trinca estável na carga máxima; b) Fratura instável de um corte chevron (resultado inválido).....	65
Figura 3.6.5.1: Desenho esquemático de uma barra bimaterial em flexão.....	72
Figura 3.6.6.4: Tensão térmica é um exemplo de tensão microscópica. Tensão de flexão é um exemplo de tensão macroscópica.....	75
Figura 4.2.1: Difratograma de raios X da amostra 7,5B(Ba) tratada a 800°C por 1h, 3h, 6h e 12h e com a indicação das fases cristalizadas.....	85
Fonte: a autora.	85
Figura 4.3.1: Gráfico de dureza pela profundidade de contato.....	89
Tabela 4.3.1: Dureza e módulo de elasticidade obtidas por indentação instrumentada, medidas na maior profundidade de contato.....	91
Figura 4.4.1: Tenacidade à fratura em função do tempo para amostras tratadas termicamente por 24h, 100h e 800h em 800°C. A porosidade das amostras é indicada no gráfico.	92
Figura 4.1.6.1: Microscopia eletrônica de varredura das indentações Vickers de 0.5N no vidro (a) longe de e (b) próximo da interface vidro/Crofer22APU da amostra de vidro unida ao aço por lasing.....	95
Figura 5.1: Diagrama ternário do sistema SrO-MgO-SiO ₂ . Os círculos pretos indicam as composições preparadas enquanto a área em azul indica onde ocorreu formação vítrea.	103
Figura 5.1.1: Curva de dilatométrica das amostras de vidro estudadas.....	104
Figura 5.2.1: Curvas obtidas por análise térmica diferencial (ATD) para todas as composições (a) 10B(Sr), (b) 10B(Sr)+5Al, (c) 10B(Sr)+10Al, (d) Mg1.5-50Sr, (e) Mg1.5-55Sr, (f) Mg1.5-60Sr, (g) Mg1.5-65Sr e (h) Mg1.5-50Sr-10B.	107
Figura 5.2.2: Curvas obtidas por microscopia de calefação para as composições (a) 10B(Sr), (b) 10B(Sr)+5Al, (c) 10B(Sr)+10Al, (d) Mg1.5-50Sr, (e) Mg1.5-55Sr, (f) Mg1.5-60Sr e (g) Mg1.5-50Sr-10B.	108

Figura 6.2.1.2: Difratoograma da composição 10B(Sr) com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.....	115
Figura 6.2.1.3: Difratoograma da composição 10B(Sr)+5Al com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.....	116
Figura 6.2.1.3: Difratoograma da composição 10B(Sr)+15ZrO ₂ com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.....	117
Figura 6.3.1: Evolução da estrutura cristalina da composição 10B(Sr) de 24h, 100h e 800h de tratamento térmico em 800°C.	120
Figura 6.5.1: Tensão biaxial em temperatura ambiente das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+15ZrO ₂ e 10B(Sr)+5Al tratadas por 24h, 100h e 800h térmico em 800°C. A porosidade de cada amostra está representada pelo valor em porcentagem associado a cada ponto do gráfico.....	132
Figura 6.5.2: Tensão biaxial das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+15ZrO ₂ e 10B(Sr)+5Al tratadas por 24h e testadas em 650°C, e as mesmas composições tratadas por 100h e 800h e testadas em 750°C. A porosidade de cada amostra está representada por um valor em porcentagem em cada ponto do gráfico.	133
Figura 6.6.1: Tenacidade à fratura (K _{IC}) das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO ₂ com tratamentos térmicos a 750°C por 24h, 100h e 800h. A porosidade de cada amostra é apresentada para cada condição.....	136
Figura 6.8.2: Taxa de liberação de energia elástica das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO ₂ . As amostras foram tratadas a 850°C por 10h como descritas no capítulo 4.....	139
Figura 6.8.2: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr) após o teste de adesão.....	139
Figura 6.8.3: Análise de composição química por EDS da interface da vitrocerâmica 10B(Sr) com o aço CROFER22APU.	140
Figura 6.8.4: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr)+5Al após o teste de adesão.....	141
Figura 6.8.5: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr)+15ZrO ₂ após o teste de adesão.....	141
Figura 6.8.6: Análise de composição química por EDS da interface da vitrocerâmica 10B(Sr)+15ZrO ₂ com o aço CROFER22APU.....	142
Figura 6.9.1: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr) tratada a 750°C por 100h.....	143

Figura 6.9.2: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr)+15ZrO₂ tratada a 750°C por 100h. SE: imagem por elétrons secundários. BSE: imagem por elétrons retroespalhados.

..... 144

Figura 6.9.3: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr)+5Al tratada a 750°C por 100h. SE: imagem por elétrons secundários. BSE: imagem por elétrons retroespalhados. 145

Figura 6.10.2: Tensão residual das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ tratadas a 850°C por 10h, obtidas por espectroscopia Raman. ... 147

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 3.1.1: Composições estudadas.</u>	<u>36</u>
<u>Tabela 3.4.1: Composição do aço Crofer22APU.</u>	<u>7238</u>
<u>Tabela 3.4.2: Composição do aço Crofer22H.</u>	<u>7539</u>
<u>Tabela 4.1.1: Amostras estudadas e suas composições.</u>	<u>75</u>
<u>Tabela 4.2.1: Fases cristalinas em amostras 7,5 B(Ba) tratadas em 800°C por 24h, 100h e 800h.</u>	<u>75</u>
<u>Tabela 4.3.1: Dureza e módulo de elasticidade obtidas por indentação instrumentada, medidas na maior profundidade de contato.</u>	<u>75</u>
<u>Tabela 4.1.6.1: Tensão residual por indentação.</u>	<u>75</u>
<u>Tabela 4.1.8.1: Parâmetros de rede do Fe, deformações e tensões residuais.</u>	<u>75</u>
<u>Tabela 4.5.3.1: Tensões residuais a partir de espectroscopia Raman.</u>	<u>7599</u>
<u>Tabela 5.1: Composições com formação vítrea do sistema SrO-MgO-SiO₂ com SrO/MgO=1.5.</u>	<u>102</u>
<u>Tabela 5.1.1: Coeficiente de expansão térmica, temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento das composições estudadas.</u>	<u>75103</u>
<u>Tabela 5.2.1: Temperatura T_g, T_x e T_p obtidas por ATD.</u>	<u>105</u>
<u>Tabela 5.2.2: Temperaturas características obtidas por microscopia de calefação</u>	<u>..108</u>
<u>Tabela 5.2.2: Temperaturas de início de sinterização (T_{FS}), temperatura de máxima sinterização (T_{MS}), temperatura de amolecimento (T_S), temperatura de meia esfera (T_{HB}) e temperatura de fluência (T_F) das composições de 10B(Sr) com adição de 5%, 10%, 15% e 20% de ZrO₂.</u>	<u>110</u>
<u>Tabela 5.2.3: densidades das composições de 10B(Sr) com adição de 5%, 10%, 15% e 20% de fibra de ZrO₂</u>	<u>110</u>
<u>Tabela 6.1.1: Valores de densidade e porosidade 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ tratadas termicamente por 24h, 100h e 800h em 750°C.</u>	<u>111</u>
<u>Tabela 6.7.1: Resultados de tenacidade à fratura K_{IC}, tensão biaxial σ e comprimento da trinca L.</u>	<u>111</u>

SUMÁRIO

Sumário

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
RESUMEN	8
ABSTRACT	10
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	12
LISTA DE TABELAS	17
SUMÁRIO.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. JUSTIFICATIVA	10
1.2. OBJETIVOS E ORIGINALIDADE	12
1.3. PUBLICAÇÕES	15
1.4. ESTRUTURA DA TESE	16
INTRODUCCIÓN	18
JUSTIFICACIÓN	18
OBJETIVOS y CONTRIBUCIÓN ORIGINAL	20
PUBLICACIONES	23
2. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).....	24
2.1. VIDROS E VITROCERÂMICAS	29
2.1.1. VIDRO.....	29
2.1.2. VITROCERÂMICA.....	31
2.2. VITROCERÂMICAS COMO SELANTES DE SOFCs.....	32
3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
3.1. PREPARAÇÃO E FUSÃO DOS VIDROS	36
3.2. PROCESSAMENTO	37
3.3. PRENSAGEM, SINTERIZAÇÃO E POLIMENTO	37
3.4. PREPARAÇÃO DAS UNIÕES	38
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS E VITROCERÂMICAS.....	41
3.5.1. DENSIDADE E POROSIDADE	41
3.5.2. DILATOMETRIA	43
3.5.3. MICROSCOPIA DE CALEFAÇÃO	44

3.5.4.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	46
3.5.5.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
3.5.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE POR ENERGIA DE DISPERSÃO 49	
3.6.	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	52
3.6.1.	CONSTANTES ELÁSTICAS POR PULSO ECO	52
3.6.2.	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	54
3.6.3.	TENSÃO BIAXIAL	58
3.6.4.	TENACIDADE À FRATURA	60
3.6.4.1.	INICIAÇÃO DE TRINCA POR INDENTAÇÃO.....	63
3.6.4.2.	ENTALHE CHEVRON	64
3.6.4.3.	INDENTAÇÃO INCLINADA.....	66
3.6.4.4.	ENTALHE REALIZADO COM LÂMINA METÁLICA	67
3.6.5.	TESTES DE ADESÃO	70
3.6.6.	TENSÃO RESIDUAL	74
3.6.6.1.	TENSÃO RESIDUAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	75
3.6.6.2.	TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	77
3.6.6.3.	TENSÃO RESIDUAL POR INDENTAÇÃO.....	80
3.6.7.	AUTO CURA	83
4.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS COM BÁRIO	84
4.1.	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	84
4.2.	ANÁLISE POR DRX.....	85
4.3.	DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE	89
4.4.	TENACIDADE À FRATURA.....	91
4.5.	TENSÕES RESIDUAIS	95
4.5.2	TENSÃO RESIDUAL POR DRX.....	96
4.5.3	TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	100
5.	SELEÇÃO DE COMPOSIÇÕES	102
5.1.	PROPRIEDADES DILATOMÉTRICAS	104
5.2.	CRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO.....	106
6.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS COM ESTRÔNCIO.	112
6.1.	DENSIDADE E POROSIDADE	112
6.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	113
6.2.2.	ALTA TEMPERATURA	117

6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	120
6.4. DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE	130
6.5. TENSÃO BIAXIAL EM TEMPERATURA AMBIENTE E ALTA TEMPERATURA.....	132
6.6. TENACIDADE À FRATURA.....	135
6.7. EFEITO DA POROSIDADE NA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	136
6.8. ADESÃO	138
6.9. AUTO CURA.....	143
6.10. TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	146
7. CONCLUSÕES	148
CONCLUSIONES.....	151
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	154

1. INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVA

Em 1997, um acordo ligado à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) foi firmado buscando o comprometimento dos países com a redução da emissão de poluentes, principalmente os gases do efeito estufa (GEE). Esse acordo foi adotado em Kyoto, no Japão, e conhecido como Protocolo de Kyoto, o qual tem como objetivo garantir a redução de GEE na atmosfera a fim de promover um desenvolvimento sustentável. Nesse acordo, os países desenvolvidos ficaram com a maior responsabilidade pela implementação do plano de sustentabilidade, devido à sua longa história de atividade industrial[1]. Dentre as medidas a serem tomadas pelos países estão[2]:

Art.2 – a) – (i) O aumento da eficiência energética em setores relevantes da economia nacional;

Art.2 – a) - (iv) A pesquisa, a promoção, o desenvolvimento e o aumento do uso de formas novas e renováveis de energia, de tecnologias de sequestro de dióxido de carbono e de tecnologias ambientalmente seguras, que sejam avançadas e inovadoras;

A partir dessas medidas, nota-se o interesse na redução de gases GEE sem redução da energia produzida, ou em reduzir a poluição e aumentar a eficiência de produção de energia. Dentre todos os gases do efeito estufa, o que se destaca é o dióxido de carbono (CO_2), principal responsável pelo efeito estufa uma vez que é produzido pela queima de combustíveis fósseis (gás, petróleo, carvão e etc.), os quais são os mais utilizados atualmente para a produção de energia. Estima-se que o gás carbônico constitui 53% do total dos gases do efeito estufa. Os outros são: metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF_6) [2,3].

Uma possível melhoria pode ser alcançada se, ao invés de produzir energia baseada em carbono, forem explorados outros elementos como, por exemplo, o hidrogênio, um dos elementos químicos mais abundantes na natureza e de alto conteúdo energético. Para isso, propõe-se o uso de pilhas de combustível, que

consistem em sistemas capazes de aproveitar o conteúdo energético do hidrogênio[4].

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente e com alta eficiência a energia química de um determinado combustível em energia elétrica[4,5]. No início do séc. XVIII, Sir Humphry Davy foi o responsável por apresentar o conceito de célula a combustível, enquanto o seu princípio de funcionamento foi descoberto por Christian Friedrich Schönbein, em 1838 (apesar de a invenção da célula a combustível ser creditada a William Grove, em 1939)[6]. Muitos anos mais tarde, por volta de 1889, Nernst descobriu eletrólitos de óxido sólido, dando origem às células a combustível cerâmicas[7].

Na década de 1970, a preocupação com o meio ambiente aumentou, principalmente por parte de governos, o que levou a um maior interesse em pesquisas e aplicações das células a combustível. Devido ao seu baixo custo e maior possibilidade de mercado, as células a combustível de óxido sólido (SOFC) destacaram-se no início da década de 1990, principalmente para pequenas aplicações estáticas[4,8]. Por apresentar diversas vantagens, principalmente para o meio ambiente, tem-se investido cada vez mais na pesquisa e desenvolvimento de células a combustível.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC) são conversores de energia de alta eficiência que transformam a energia química de um gás combustível em energia elétrica e calor, por meio de uma reação de oxirredução [4,9]. Essas células são compostas, geralmente, por componentes cerâmicos: o cátodo, o ânodo e o eletrólito. A fim de obter maior potência, utiliza-se mais de uma célula a combustível, empilhando-se uma sobre a outra em série e formando assim, uma pilha a combustível.

A pilha a combustível funciona de modo contínuo enquanto houver fornecimento dos combustíveis necessários. Para esse fornecimento, é necessária uma configuração específica da pilha, utilizando interconectores de aço. Para evitar que os gases da parte catódica entrem em contato com os gases da parte anódica, é necessário um isolamento das partes mencionadas utilizando um selante que permite o empilhamento das células. Entre os materiais que vem sendo estudados para a fabricação de selantes destacam-se as vitrocerâmicas como os mais promissores devido às suas propriedades mecânicas e elétricas e por permitirem a utilização de uma ampla variedade de composições químicas para controlar algumas

dessas propriedades. No entanto, as vitrocerâmicas são frágeis e podem originar trincas durante ciclos térmicos, gerando falhas e diminuindo a eficiência de operação da pilha. Portanto, o estudo das propriedades mecânicas desses selantes é importante para caracterizar e desenvolver materiais com melhor resistência a trincas e outras falhas.

Muitas vezes as trincas surgem nas vitrocerâmicas devido a tensões residuais geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica entre a matriz vítrea e os cristais ou entre os diferentes componentes da pilha. Essas tensões podem ser estimadas a partir de técnicas como difração de raios X, espectroscopia Raman e, em alguns casos, microindentação.

1.2. OBJETIVOS E ORIGINALIDADE

Os principais objetivos desse trabalho foram o estudo e a caracterização das propriedades mecânicas de selantes vitrocerâmicos dos sistemas SrO/BaO-SiO₂-MgO-B₂O₃, e o desenvolvimento, estudo e caracterização de novas composições com adição de Al₂O₃ e fibras de ZrO₂ com propriedades mecânicas adequadas para uso em SOFCs.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Caracterização mecânica dos selantes vitrocerâmicos **47.5SiO₂-27BaO-18MgO-7.5B₂O₃** e **45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃ (10B(Sr))**.
- Estudo de tensões residuais em uniões de SOFC com vitrocerâmicas **7.5B(Ba)** e **10B(Sr)**.
- Seleção de novas composições a partir do sistema SrO-SiO₂-MgO.
- Análise térmica das novas composições selecionadas: **45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃+15ZrO₂ (10B(Sr)+15ZrO₂)** e **45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃+5Al₂O₃ (10B(Sr)+5Al)**.
- Caracterização mecânica das composições **10B(Sr)+15ZrO₂** e **10B(Sr)+5Al**.
- Estudo de adesão dos selantes de **10B(Sr)**, **10B(Sr)+15ZrO₂** e **10B(Sr)+5Al** em temperatura ambiente.
- Estudo de auto cura das composições **10B(Sr)+15ZrO₂** e **10B(Sr)+5Al**.

As pilhas de combustível de óxido sólido (SOFC) possuem alta eficiência na geração de energia elétrica, o que contribui para a diminuição do uso de combustíveis fósseis que agravam o efeito estufa. Por essa razão, as pesquisas nessa área tem se intensificado para a produção de células cada vez mais efetivas, resistentes e seguras [10].

Este trabalho é parte do projeto “Fortalecimento e Tensões Residuais em Selantes Vitrocerâmicos para SOFC”, que busca desenvolver e estudar novas composições de materiais vitrocerâmicos mecanicamente resistentes, aprovado no Edital/Chamada: Linha 2 – Bolsa Pesquisador Visitante Especial – PVE – Processo CNPq n. 400590/2013-1 dentro do programa Ciência Sem Fronteiras, supervisionado pelo Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e pela Dra. María Jesús Pascual do Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV).

Nos dois primeiros anos de pesquisa, 2014 e 2015, foram realizados testes de caracterização mecânica das amostras das composições $\text{BaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ e $\text{SrO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, desenvolvidas pela Dra. Sonia Rodríguez López (ICV) em sua tese de doutorado [tese da Sonia]. No ano de 2016, atividades foram desenvolvidas no Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Madrid, Espanha, com uma bolsa de doutorado sanduíche com duração de 12 meses aprovada pelo CNPq. A finalização do trabalho ocorreu na UEPG, onde foram realizadas as caracterizações mecânicas das amostras com composição $\text{SrO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, desenvolvidas na Espanha. Esse projeto de doutorado faz parte de um convênio de cotutela entre a Universidade Estadual de Ponta Grossa e a Universidad Autónoma de Madrid (UAM), em um convênio firmado em outubro de 2015 de acordo com o R.D. 99/2011 e a resolução CEPE N°030.

No presente trabalho de tese, após uma seleção prévia, foram investigadas três diferentes composições vitrocerâmicas com base no sistema $\text{SiO}_2\text{-SrO-MgO-B}_2\text{O}_3$. Foram realizados ensaios de dureza e módulo de elasticidade, tensão biaxial, tenacidade à fratura, tensão residual, adesão entre vitrocerâmica e aço e o processo de autocura das vitrocerâmicas. Todas as vitrocerâmicas foram termicamente tratadas em alta temperatura e em diferentes tempos para analisar qual composição possuía melhores propriedades mecânicas em cada tratamento.

As contribuições originais deste trabalho foram primeiramente o desenvolvimento de novas composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-SrO-MgO-B}_2\text{O}_3$ bem como a adição de Al_2O_3 e fibras de ZrO_2 à composição 10B(Sr).

Para estas composições foram realizadas medidas de tensão biaxial em temperatura ambiente e em alta temperatura. Esses ensaios permitem estimar a resistência mecânica dos selantes. Para esse teste são utilizadas amostras na forma de discos, evitando que possíveis defeitos de borda interfiram na medida. Por essa razão, essa técnica é bastante eficaz.

Outro teste realizado foi o de tenacidade à fratura. Ele permite estimar a resistência da vitrocerâmica quando esta possui trincas pré-existentes. Uma vez que as SOFCs funcionam com um sistema de aquecimento e resfriamento, o surgimento de trincas é inevitável, sendo importante assim melhorar as propriedades mecânicas apesar da presença de trincas.

Uma forma de estudar as uniões entre os componentes da célula após aquecimento e resfriamento é estimar a tensão residual gerada nos diferentes materiais da SOFC. Para isso, três técnicas foram utilizadas: difração de raios X, espectroscopia Raman e indentação. A primeira foi utilizada para medir as tensões residuais no interconector envolvendo a sua junção com a vitrocerâmica. A segunda foi utilizada para medir as tensões residuais no eletrólito na união com a vitrocerâmica e o ânodo. A técnica de indentação foi utilizada para medir as tensões na vitrocerâmica em uniões com o interconector. Essa técnica permite estimar as tensões residuais e observar se elas são trativas ou compressivas. Caso forem compressivas na vitrocerâmica, isso pode ajudar no fechamento das trincas. Se as tensões forem trativas e com valores muito altos, isso pode indicar que as composições não sejam ideais para a união.

A caracterização da união da vitrocerâmica com o aço foi realizado através de testes de adesão. É desejável que a vitrocerâmica possua uma boa molhabilidade para que ocorra uma boa união entre as camadas, gerando uma boa estanqueidade da SOFC.

Devido às variações de temperatura e os diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais da célula, podem ocorrer o surgimento de trincas e defeitos. Se a vitrocerâmica possuir uma quantidade adequada de vidro residual, as trincas podem desaparecer ou diminuir consideravelmente em altas temperaturas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. Para estudar essa propriedade foram

realizados testes de auto cura por meio de comparação das trincas radiais produzidas por indentações antes e depois do tratamento térmico.

Por fim, a partir dos resultados obtidos, foi possível discernir quais composições apresentam boas propriedades mecânicas para serem utilizadas como selantes nas SOFC.

1.3. PUBLICAÇÕES

Os principais resultados obtidos nesta tese estão apresentados em dois artigos publicados em revistas indexadas e em um artigo submetido para publicação. As publicações são:

1. **Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC.**

S. Rodríguez-López, R. Comesaña, J. del Val, A. Durán, V.M. Justo, F. C. Serbena, M. J. Pascual.

Publicado em: Journal of European Ceramic Society, 35 (2015)4475-4484.
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.009.

2. **Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂.**

S. Rodríguez-López, J. Wei, K.C. Laurenti, I. Mathias, V.M. Justo, F.C. Serbena, C. Baudín, J. Malzbender, M.J. Pascual.

Publicado em: Journal of European Ceramic Society, 37 (2017) 3579-3594.
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.054.

3. **Thermo-mechanical stability and gas-tightness of glass-ceramics joints for SOFC in the system MgO-BaO/SrO-B₂O₃-SiO₂**

Sonia Rodriguez-López, Jürgen Malzbender, Virgínia M. Justo, Francisco C. Serbena, Sonja M. Groß-Barsnick, Maria J. Pascual.

Submetido para: Frontiers in Materials.

1.4. ESTRUTURA DA TESE

A presente tese se divide em 8 capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução geral sobre células combustíveis de óxido sólido (SOFC), com a justificativa para o desenvolvimento do trabalho. Ainda na introdução são apresentadas as motivações e contribuições originais do trabalho e as publicações geradas a partir do mesmo.

No segundo capítulo é apresentada uma descrição dos componentes e do funcionamento da SOFC. Os componentes descritos são: a) eletrólito; b) ânodo; c) cátodo; d) interconector e, e) selante. Em seguida é apresentada uma breve teoria sobre vidros e vitrocerâmicas e então o capítulo é finalizado com uma revisão bibliográfica sobre selantes vitrocerâmicos.

No terceiro capítulo são apresentados os métodos e técnicas experimentais utilizados durante o trabalho, descrevendo os conceitos básicos de cada técnica e as condições experimentais utilizadas em cada técnica.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões dos testes realizados na composição $47.5\text{SiO}_2\text{-}27\text{BaO-}18\text{MgO-}7.5\text{B}_2\text{O}_3$ utilizando as técnicas de difração de raios X, indentação instrumentada, tenacidade à fratura, microindentação e espectroscopia Raman.

O capítulo 5 apresenta o processo de seleção das composições estudadas: $45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3$, $45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{+}5\text{Al}$ e $45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{+}(15\text{ZrO}_2\text{wt}\%)$. As composições foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, análise térmica diferencial, dilatométrica e microscopia de calefação.

No capítulo 6 são apresentados os resultados da caracterização das propriedades mecânicas de três composições selecionadas: $10\text{B}(\text{Sr})$ [$45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3$], $10\text{B}(\text{Sr})\text{+}5\text{Al}$ [$45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{+}5\text{Al}$] e $10\text{B}(\text{Sr})\text{+}15\text{ZrO}_2$ [$45\text{SiO}_2\text{-}27\text{SrO-}18\text{MgO-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{+}(15\text{ZrO}_2\text{wt}\%)$]. Elas foram caracterizadas pelas técnicas de Arquimedes, difração de raios X em temperatura ambiente e alta temperatura, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, indentação instrumentada, esfera sobre três esferas (B3B) em temperatura ambiente e alta temperatura, tenacidade à fratura, adesão, microindentação e espectroscopia Raman.

Nos capítulos 7 e 8 são apresentadas as principais conclusões do trabalho e são sugeridas futuras linhas de investigação que são abertas pelo presente trabalho, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

JUSTIFICACIÓN

En 1997, se firmó un acuerdo vinculado a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) buscando el compromiso de los países para reducir las emisiones de contaminantes, especialmente gases de efecto invernadero (GEI). Este acuerdo fue adoptado en Kyoto, Japón, y conocido como el Protocolo de Kyoto, que tiene como objetivo garantizar la reducción de gases de efecto invernadero en la atmósfera para promover el desarrollo sostenible. En este acuerdo, los países desarrollados tenían la mayor responsabilidad de implementar el plan de sostenibilidad, debido a su larga historia de actividad industrial [1]. Las medidas que deben tomar los países incluyen [2]:

Art.2 - a) - (i) Mayor eficiencia energética en sectores relevantes de la economía nacional;

Art.2 - a) - (iv) Investigación, promoción, desarrollo y mayor uso de formas nuevas y renovables de energía, tecnologías de secuestro de dióxido de carbono y tecnologías ambientalmente seguras que son avanzadas e innovadoras.

A partir de estas medidas, observamos el interés en reducir los gases de efecto invernadero sin reducir la energía producida, o en reducir la contaminación y aumentar la eficiencia de la producción de energía. De todos los gases de efecto invernadero, el más notable es el dióxido de carbono (CO_2), que es el principal responsable del efecto invernadero, ya que se produce al quemar combustibles fósiles (gas, petróleo, carbón, etc.), que son más utilizados actualmente para la producción de energía. Se estima que el dióxido de carbono constituye el 53% del total de gases de efecto invernadero. Los otros son: metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6) [2,3].

Se puede lograr una posible mejora si, en lugar de producir energía a base de carbono, otros elementos como hidrógeno, uno de los elementos químicos más abundantes en la naturaleza y de alto contenido energético. Con este fin, se propone

utilizar pilas de combustible, que consisten en sistemas capaces de aprovechar el contenido de energía del hidrógeno [4].

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directa y eficientemente la energía química de un combustible determinado en energía eléctrica [4,5]. A principios de siglo Sir Humphry Davy fue el responsable de introducir el concepto de pila de combustible, mientras que Christian Friedrich Schönbein descubrió su principio de funcionamiento en 1838 (aunque la invención de la pila de combustible fue acreditada a William Grove en 1939). [6] Muchos años después, alrededor de 1889, Nernst descubrió electrolitos de óxido sólido, dando lugar a pilas de combustible cerámicas [7].

En la década de 1970, aumentó la preocupación por el medio ambiente, especialmente por parte de los gobiernos, lo que generó un mayor interés en la investigación y las aplicaciones de celdas de combustible. Debido a su bajo costo y mayor comercialización, las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) se destacaron a principios de la década de 1990, especialmente para pequeñas aplicaciones estáticas [4,8]. Debido a que tiene varias ventajas, especialmente para el medio ambiente, ha invertido cada vez más en investigación y desarrollo de celdas de combustible.

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son conversores de energía de alta eficiencia que transforman la energía química de un gas combustible en energía eléctrica y calor a través de una reacción de oxi-reducción [4,9]. Estas celdas generalmente están compuestas de componentes cerámicos: el cátodo, el ánodo y el electrolito. Para obtener más potencia, se usa más de una celda de combustible, apilando una sobre la otra en serie y formando así una pila de combustible.

La pila de combustible funciona continuamente mientras se suministran los combustibles necesarios. Para este suministro, se requiere una configuración de batería específica con interconectores de acero. Para evitar que los gases de la porción del cátodo entren en contacto con los gases de la porción del ánodo, se requiere el aislamiento de las porciones mencionadas usando un sello que permita que las células se acumulen. Entre los materiales que se han estudiado para la fabricación de sellos, los materiales vitrocerámicos se destacan como la solución más prometedora debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas y para permitir el uso de una amplia variedad de composiciones químicas para controlar algunas de estas propiedades. Sin embargo, los vitrocerámicos son frágiles y pueden provocar

grietas durante el ciclo térmico, ocasionando fallos y disminuyendo la eficiencia de funcionamiento de la batería. Por lo tanto, el estudio de las propiedades mecánicas de estos sellos es importante para caracterizar y desarrollar materiales con mejor resistencia al agrietamiento y otros fallos.

A menudo surgen grietas en el vitrocerámico debido a tensiones residuales generadas por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la matriz de vidrio y los cristales o entre los diferentes componentes de la pila. Estas tensiones se pueden estimar a partir de técnicas como la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y, en algunos casos, la microindentación.

OBJETIVOS y CONTRIBUCIÓN ORIGINAL

Los principales objetivos de este trabajo fueron el estudio y caracterización de las propiedades mecánicas de los sellos vitrocerámicos de los sistemas SrO / BaO-SiO₂-MgO-B₂O₃, y el desarrollo, estudio y caracterización de nuevas composiciones con la adición de fibras Al₂O₃ y ZrO₂ con propiedades mecánicas adecuadas para su uso en SOFC.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- Caracterización mecánica de los sellos vitrocerámicos 47.5SiO₂-27BaO-18MgO-7.5B₂O₃ y 45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃ (10B (Sr)).
- Estudio de tensiones residuales en uniones SOFC con vitrocerámico 7.5B (Ba) y 10B (Sr).
- Selección de nuevas composiciones del sistema SrO-SiO₂-MgO.
- Análisis térmico de las nuevas composiciones seleccionadas: 45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃ + 15ZrO₂ (10B (Sr) + 15ZrO₂) y 45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃ + 5Al₂O₃ (10B (Sr) + 5Al).
- Caracterización mecánica de las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO₂ y 10B (Sr) + 5Al.
- Estudio de adhesión de sellos 10B (Sr), 10B (Sr) + 15ZrO₂ y 10B (Sr) + 5Al a temperatura ambiente.
- Estudio de autocurado de las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO₂ y 10B (Sr) + 5Al.

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) son altamente eficientes en la generación de electricidad, lo que contribuye a la reducción del uso de combustibles fósiles que agravan el efecto invernadero. Por esta razón, la investigación en esta área se ha intensificado para producir pilas cada vez más efectivas, resistentes y seguras [10].

Este trabajo es parte del proyecto "Reforzamiento y tensiones residuales en sellos vitrocerámicos para SOFC", que busca desarrollar y estudiar nuevas composiciones de materiales vitrocerámicos mecánicamente resistentes, aprobado en la convocatoria de licitación: Línea 2 - Investigador visitante especial de becas - PVE - Proceso CNPq n.º 400590 / 2013-1 dentro del programa Ciencia sin Fronteras, supervisado por el Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena de la Universidad Estatal de Ponta Grossa (UEPG) y la Dra. María Jesús Pascual del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV).

En los primeros dos años de investigación, 2014 y 2015, se realizaron pruebas de caracterización mecánica de las composiciones de BaO - MgO - SiO₂ - B₂O₃ y SrO - MgO - SiO₂ - B₂O₃ desarrolladas por la Dra. Sonia Rodríguez López (ICV) en su tesis. Doctorado [4] En 2016, las actividades se llevaron a cabo en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Madrid, España, con una beca pre-doctoral de 12 meses aprobada por el CNPq. La finalización del trabajo tuvo lugar en UEPG, donde se realizó la caracterización mecánica de las muestras con composición SrO - MgO - SiO₂ - B₂O₃, desarrollada en España. Este proyecto de doctorado es parte de un acuerdo conjunto entre la Universidad Estatal de Ponta Grossa y la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), en un acuerdo firmado en octubre de 2015 de conformidad con el RD 99/2011 y la Resolución CEPE No. 030.

En la presente tesis, después de una selección previa, se investigaron tres composiciones vitrocerámicas diferentes basadas en el sistema SiO₂-SrO-MgO-B₂O₃. Se realizaron durezas y módulos de elasticidad, tensiones biaxiales, tenacidad a la fractura, tensiones residuales, adhesión entre pruebas de vitrocerámica y acero y el proceso de autocurado de la cerámica de vidrio. Todas las vitrocerámicas se trataron térmicamente a alta temperatura y en diferentes momentos para analizar qué composición tenía las mejores propiedades mecánicas en cada tratamiento.

Las contribuciones originales de este trabajo fueron principalmente el desarrollo de nuevas composiciones del sistema $\text{SiO}_2\text{-SrO-MgO-B}_2\text{O}_3$, así como la adición de Al_2O_3 fibras y de fibras de ZrO_2 a la composición 10B (Sr).

Para estas composiciones, se tomaron medidas de tensión biaxial a temperatura ambiente y a alta temperatura. Estas pruebas permiten estimar la resistencia mecánica de los sellos. Para esta prueba, las muestras se utilizan en forma de discos, evitando que los posibles defectos de los bordes interfieran con la medición. Por esta razón, esta técnica es bastante efectiva.

Otra prueba realizada fue la resistencia a la fractura. Permite estimar la resistencia del vitrocerámico cuando tiene grietas preexistentes. Dado que los SOFC funcionan con un sistema de calefacción y refrigeración, el agrietamiento es inevitable, por lo que es importante mejorar las propiedades mecánicas a pesar del agrietamiento.

Una forma de estudiar las uniones entre los componentes de la celda después de calentar y enfriar es estimar el estrés residual generado en los diferentes materiales para SOFC. Para esto, se utilizaron tres técnicas: difracción de rayos X, espectroscopía Raman e indentación. La primera se utilizó para medir las tensiones residuales en el material de interconexión unido al vitrocerámico. La segunda se utilizó para medir las tensiones residuales en la unión con la vitrocerámica y el ánodo. La técnica de indentación se utilizó para medir las tensiones de la vitrocerámica en uniones con el interconector. Esta técnica permite estimar tensiones residuales y observar si son tractivas o compresivas. Si son compresivas en vitrocerámicos, esto puede ayudar a cerrar las grietas. Si las tensiones son muy altas y a tracción, esto puede indicar que las composiciones no son ideales para la unión.

La caracterización de la unión de la vitrocerámica con el acero se realizó mediante pruebas de adhesión. Es deseable que la vitrocerámica tenga buena mojabilidad para que se produzca una buena unión entre las capas, generando una buena estanqueidad del SOFC.

Debido a las variaciones de temperatura y los diferentes coeficientes de expansión térmica de los materiales de la celda, pueden producirse grietas y defectos. Si la vitrocerámica tiene una cantidad adecuada de vidrio residual, las grietas pueden desaparecer o disminuir considerablemente a altas temperaturas durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Para estudiar esta propiedad, se realizaron pruebas

de autocurado comparando grietas radiales producidas por hendiduras antes y después del tratamiento térmico.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, fue posible discernir qué composiciones tienen buenas propiedades mecánicas para usarse como sellos en SOFC.

PUBLICACIONES

Los principales resultados obtenidos en esta tesis se presentan en dos artículos publicados en revistas indexadas y un artículo presentado para su publicación. Las publicaciones son:

1. Laser cladding of glass-ceramic sealants for SOFC.

S. Rodríguez-López, R. Comesaña, J. del Val, A. Durán, V.M.Justo, F. C. Serbena, M. J. Pascual.

Publicado en: Journal of European Ceramic Society, 35 (2015)4475-4484. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.009.

2. Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂.

S. Rodríguez-López, J.Wei, K.C.Laurenti, I.Mathias, V.M. Justo, F.C.Serbena, C. Baudín, J. Malzbender, M.J. Pascual.

Publicado en: Journal of European Ceramic Society, 37 (2017) 3579-3594. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.054.

3. Thermo-mechanical stability and gas-tightness of glass-ceramics joints for SOFC in the system MgO-BaO/SrO-B₂O₃-SiO₂

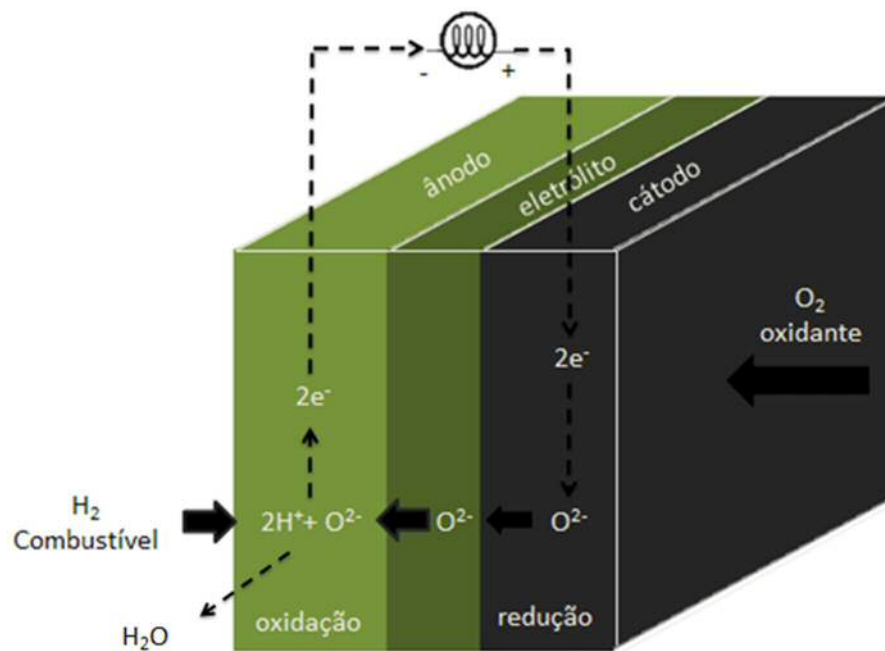
Sonia Rodriguez-López, Jüergen Malzbender, Virgínia M. Justo, Francisco C. Serbena, Sonja M. Groß-Barsnick, Maria J. Pascual.

Sometido para: Frontiers in Materials.

2. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

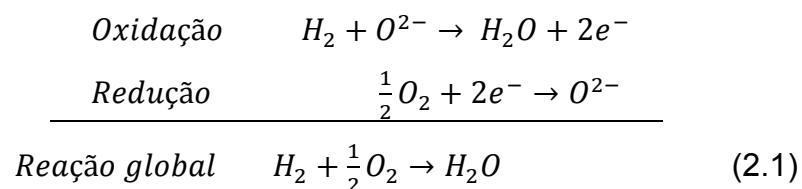
As células a combustível são dispositivos que convertem a energia química proveniente de uma fonte de combustível em energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica [9,11]. Uma célula é composta por um cátodo, um ânodo e um eletrólito como indica o esquema da Figura 2.1.

Figura 2.1 Princípio de funcionamento de uma célula a combustível.



FONTE: adaptado de [4].

O combustível oxidante, representado pelo O_2 na Figura 2.1, passa por uma redução no cátodo convertendo-se em íons O^{2-} . Por meio do eletrólito, que facilita o transporte iônico enquanto mantém a separação de carga elétrica, os íons O^{2-} chegam até o ânodo, onde ocorre a oxidação do combustível redutor (H_2). Em seguida, os íons de oxigênio reagem com os íons de hidrogênio, formando água e liberando elétrons. Devido à diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, os elétrons formam uma corrente elétrica. A equação de oxirredução é representada por:



Os principais componentes de uma pilha a combustível são o eletrólito e os eletrodos (cátodo e ânodo). Porém, existem outros componentes importantes para a sua produção, como os interconectores, que formam a estrutura das pilhas, e os selantes, que garantem a vedação necessária dos gases.

a) Eletrólito

O eletrólito é o componente responsável pelo transporte dos íons do cátodo até o ânodo e este processo ocorre por meio de difusão atômica. Uma estrutura cristalina pode permitir a difusão atômica se seus átomos possuírem energia de vibração suficiente e se houver vacâncias ou defeitos na estrutura atômica. Essa energia de vibração está diretamente relacionada com a energia térmica dos átomos. Em outras palavras, com o aumento da temperatura, aumentam as vacâncias e a disponibilidade de energia térmica, consequentemente aumentando a taxa de difusão [12,13]. Por essa razão, as pilhas geralmente são submetidas a altas temperaturas de operação para garantir essa alta difusividade.

Uma forma de diminuir a temperatura necessária para o funcionamento da pilha, sem alterar a condutividade, é diminuir a espessura do eletrólito. Um dos materiais mais utilizados como eletrólito é o 8YSZ (8% mol de óxido de zircônia estabilizada com ítrio), que apresenta a maior condutividade iônica (0.1 S/cm a 1000°C) entre as soluções sólidas de Y_2O_3 - ZrO_2 [12].

b) Ânodo

O ânodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação eletroquímica do combustível, que no caso de SOFCs é o hidrogênio. Deve ser um condutor misto (conduz íons e elétrons), com condutividade eletrônica ≥ 100 S/cm e boa atividade catalítica, para garantir a corrente elétrica adequada (sem grande polarização) [12,14,15]. Deve também possuir porosidade adequada ao transporte dos gases, permitir flexibilidade de combustível, ou seja, permitir a utilização de distintos tipos de combustível e estabilidade em atmosfera redutora. Um dos materiais mais empregados é um cermet Ni/YSZ, com condutividade elétrica entre 10^2 e 10^4 S/cm a 1000°C. A fase de Ni proporciona a atividade catalítica e a condutividade eletrônica necessárias para a oxidação do combustível, que acontece preferencialmente nos pontos triplos onde coincidem o eletrólito, o eletrodo e o gás [12].

c) Cátodo

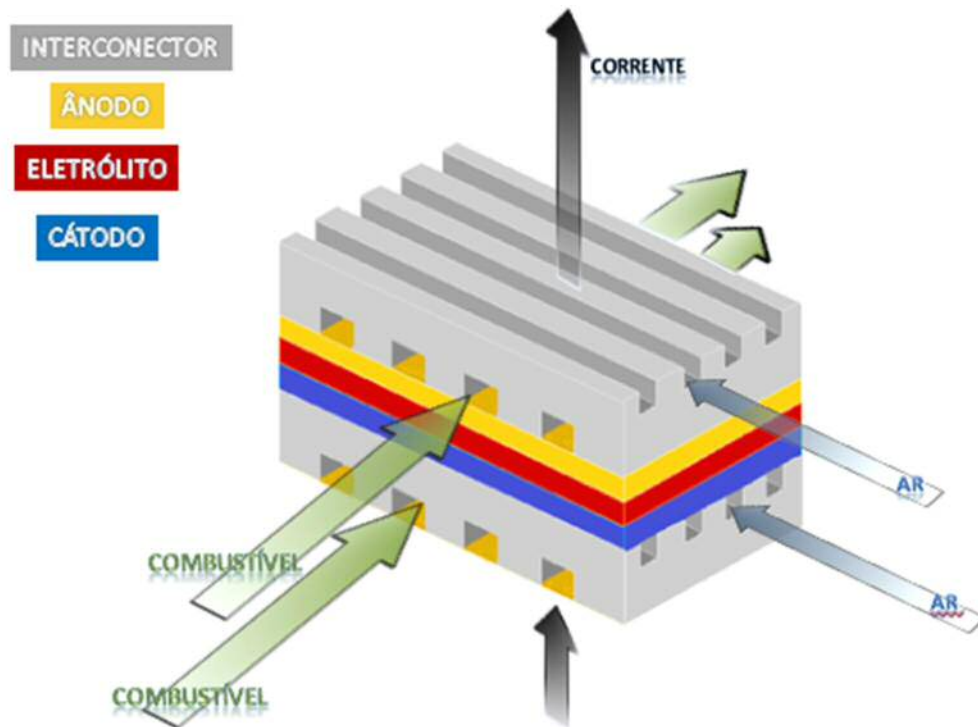
O cátodo é o eletrodo responsável pela adsorção das moléculas de oxigênio, fornecidas pelo ar, que se reduzem para íons de oxigênio ao receber os elétrons que chegam a partir da corrente elétrica formada [12]. É necessário que o material utilizado no cátodo tenha porosidade adequada para que haja boa difusão de O_2 na interface cátodo-eletrólito. Além disso, o cátodo deve possuir alta condutividade eletrônica (≥ 100 S/cm) e de íons O^{2-} , apresentar compatibilidade química com o eletrólito e o aço interconector, ser estável em atmosfera oxidante, assim como o ânodo, e possuir alta atividade catalítica [12,16,17]. Dentre os materiais mais usados nesse caso estão as perovskitas, a exemplo do $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF).

d) Interconector

Os interconectores conectam uma célula à outra, separando fisicamente o ânodo de uma célula e o cátodo da seguinte (isolando as atmosferas oxidante e redutora) e, ao mesmo tempo, proporcionando uma conexão elétrica entre elas. Assim, é fundamental que esses materiais sejam bons condutores e possuam boa estabilidade estrutural e química em ambientes oxirredutores e de alta temperatura. Devem apresentar resistência elétrica específica por área >0.1 Ω/cm^2 , vida média >40000 h, boa resistência mecânica para que não ocorra a fluência à alta temperatura e suporte à carga da pilha. Também é importante que os interconectores sejam manuseados com facilidade para a obtenção de peças complexas conforme a necessidade. Os materiais mais utilizados para tal finalidade são os aços, que além de cumprirem as exigências anteriores costumam ser de baixo custo e fácil produção. Dentre os aços mais utilizados estão os de Fe-Cr, por possuírem coeficientes de expansão térmica entre $11,0 \cdot 10^{-6}$ e $12,5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} , os quais estão próximos do valor de outros materiais da pilha [4].

A união entre a célula (ânodo, eletrólito e cátodo) e os interconectores, bem como a passagem de ar e combustível é esquematizada na Figura 2.2.

Figura 2.2 Esquema de união da célula a combustível com os interconectores, indicando o contato de combustível com o ânodo e de ar com o cátodo.



Fonte: adaptado de [4].

e) Selantes

A Figura 1.2 mostra um esquema das passagens de combustível (em contato com o ânodo) e de ar (em contato com o cátodo) em uma célula. Quando uma célula é acoplada à outra para formar uma pilha, é preciso impedir que os diferentes gases entrem em contato e que escapem, pois isso reduziria a eficiência de transformação elétrica. Portanto, são utilizados materiais que sejam impermeáveis aos gases na temperatura de operação da célula, chamados de selantes.

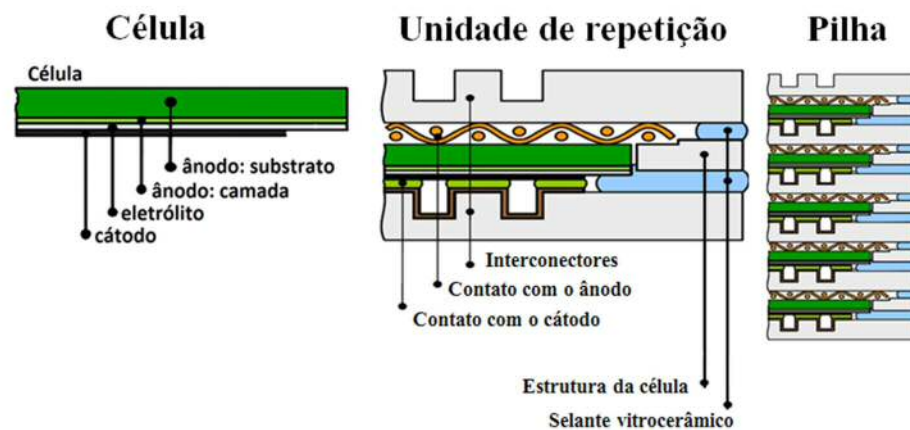
Para que um selante possa ser utilizado em uma SOFC, ele precisa satisfazer alguns requisitos:

- devem ser herméticos, impedindo a saída dos gases de operação da pilha;
- os coeficientes de expansão térmica (CET) dos materiais da célula (eletrólito, interconectores e selante) devem ser semelhantes para diminuir a tensão que surgiria devido a essa diferença;

- devem apresentar boa aderência com os materiais da união (em geral, interconectores e eletrólitos). Essa aderência deve resistir a altas temperaturas e ao ambiente oxirredutor;
- precisam ser estáveis quimicamente, de maneira que a volatilização e a difusão de seus componentes sejam mínimas;
- sua resistência elétrica deve ser alta na temperatura de operação da pilha;
- devem ser mecanicamente estáveis e suportar tensões mecânicas que podem surgir com o funcionamento da célula.

As pilhas a combustível de óxido sólido se classificam quanto à temperatura de operação: alta (1000 - 900°C), intermediária (900 - 700°C) e baixa (700 – 500°C), e quanto à configuração: tubular e plana [9]. Neste trabalho, são estudadas pilhas planas de alta temperatura e sua estrutura é representada na Figura 2.3.

Figura 2.3 Esquema da configuração de uma célula plana desenvolvida no centro de pesquisa pelo centro de pesquisa de Jülich, na Alemanha (Forschungszentrum Jülich).



Fonte: [18]

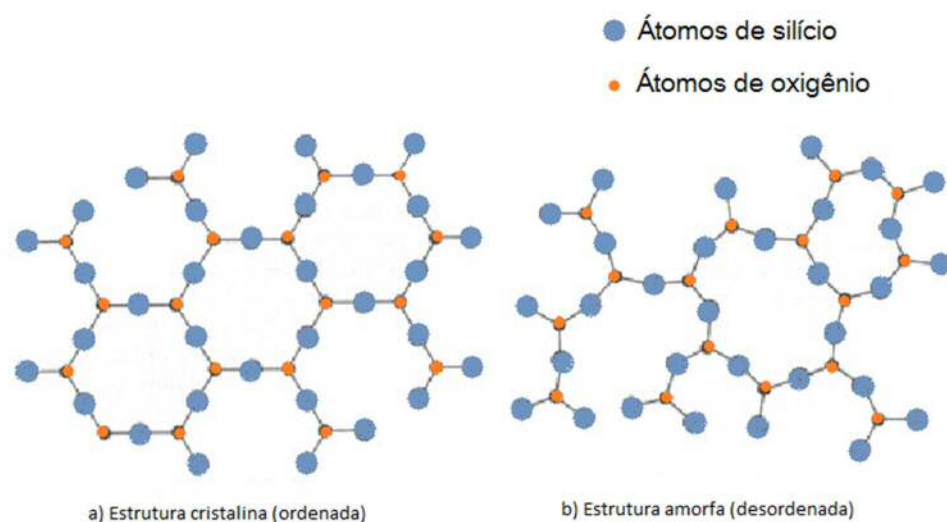
2.1. VIDROS E VITROCERÂMICAS

Os materiais vítreos e vitrocerâmicos possuem diversas aplicações, entre elas o uso como selante de células a combustível. Nesta seção são apresentadas algumas características que diferenciam vidros e vitrocerâmicas.

2.1.1. VIDRO

Existem muitas definições de vidro na literatura. De acordo com Shelby [19], todos os vidros estudados atualmente compartilham duas características em comum, sendo elas: (i) nenhum vidro possui ordem atômica periódica de longo alcance, como é o caso das estruturas cristalinas (Figura 2.1.1); (ii) todo vidro exibe um comportamento de transição vítrea dependente do tempo (Figura 2.1.2). Pode-se dizer, então, que vidros são materiais de estrutura desordenada que apresentam o fenômeno de transição vítrea[20].

Figura 2.1.1 a) Estrutura atômica de um cristal; b) Estrutura atômica amorfa.

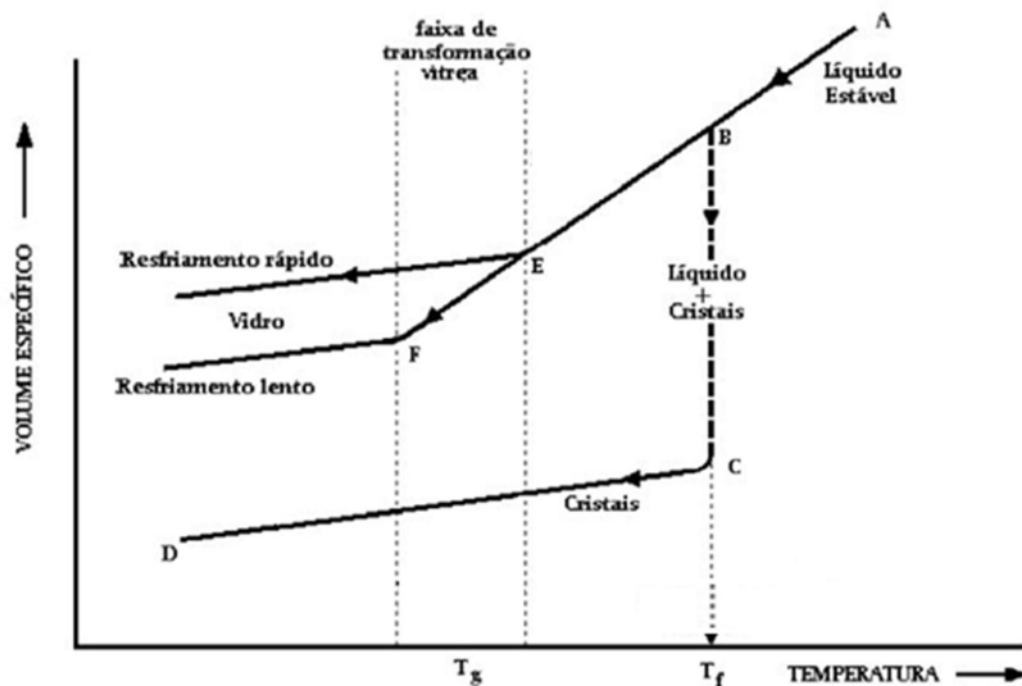


Fonte: adaptado de[21]

O fenômeno de transição vítrea pode ser descrito a partir de um diagrama de volume específico versus temperatura de um material inicialmente líquido, acima de sua temperatura de fusão (T_f), como na Figura 1.5. Conforme esse líquido é

resfriado (ponto A), a estrutura do material fundido mudará gradualmente. Ao resfriar o material até uma temperatura abaixo da sua temperatura de solidificação, o seu volume específico diminui abruptamente e a sua estrutura se organiza periodicamente, com arranjo de longo alcance, formando uma estrutura cristalina (trecho BC). Se o líquido é resfriado abaixo da temperatura de cristalização (T_c), sem ocorrer a formação de cristais, um líquido super-resfriado é obtido (trecho BE). A estrutura do líquido continua a se rearranjar conforme a temperatura diminui, mas não existe uma queda abrupta na entalpia devido à descontinuidade no rearranjo estrutural. Conforme o líquido é resfriado, a viscosidade aumenta e pode se tornar tão grande ao ponto de impedir que ocorra a organização dos átomos. A entalpia, então, começa a diminuir gradualmente seguindo uma curva (trecho EF). A curva dependerá da taxa de resfriamento. A região de temperatura EF é chamada de região de transição vítrea, em que o líquido resfriado passa a ser um vidro [19].

Figura 2.1.2: Diagrama de transição vítrea.



Fonte: adaptado de [22].

2.1.2. VITROCERÂMICA

Os materiais vitrocerâmicos foram descobertos em 1953, quando Stanley Donald Stookey, com a pretensão de aliviar a tensão de seu vidro em um forno a 600°C, acabou, acidentalmente, o superaquecendo a 900 °C. Ao retirar o material do forno, Stookey notou que o mesmo apresentava aparência esbranquiçada e mantinha a mesma forma original. Segundo Zanotto[22], ele derrubou o material no chão e, diferente do que seria esperado para um material vítreo, este não se quebrou, indicando um aumento considerável na resistência mecânica do material[22].

As vitrocerâmicas podem ser obtidas por meio de tratamento térmico com cristalização controlada. Existem duas etapas para a obtenção de um material vitrocerâmico: a nucleação e o crescimento. Na nucleação, o material é tratado a uma temperatura próxima de T_g , formando pequenos núcleos cristalinos. A etapa de crescimento, por sua vez, ocorre quando os mesmos são tratados a temperaturas maiores que T_g para o crescimento dos núcleos. Na maioria dos casos, agentes nucleantes são adicionados ao vidro base para acelerar o processo de nucleação. Assim, ao fim do processo de cristalização controlada, obtém-se uma vitrocerâmica[22,23] .

A cristalização nunca é 100%, permanecendo sempre uma porcentagem de fase vítrea no material. A possibilidade de controlar o processo de cristalização de um vidro e de variar amplamente sua composição permite combinar propriedades de vidros e cerâmicas de acordo com a aplicação de interesse [22].

Recentemente uma nova definição de vitrocerâmica foi proposta por Deubener e colaboradores[24] a qual define que “vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos preparados por cristalização controlada de vidros por meio de diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração de volume cristalizado pode variar de ppm até 100%”.

2.2. VITROCERÂMICAS COMO SELANTES DE SOFCs

Os materiais utilizados como selantes de SOFC, em sua maioria, são vitrocerâmicas, pois estas apresentam vantagens em comparação com outros selantes, como: o ajuste composicional, que permite adaptar as propriedades térmicas do selante; o comportamento viscoso, que favorece a união com outros materiais; são de fabricação relativamente simples; possuem capacidade de auto cura (self-healing); e podem ser de baixo custo [12]. Apesar de todas as vantagens mencionadas, esses materiais ainda possuem uma fragilidade inerente, tornando interessante e necessário melhorar as suas propriedades mecânicas a partir de estudos de caracterização.

Um trabalho de revisão publicado por Fergus em 2005 [25] traz algumas informações importantes sobre selantes vitrocerâmicos. Os selantes mais comuns de SOFC são vidros e vitrocerâmicas e se mostraram duráveis operando por mais de 1000h sem degradação significativa.

Muitos selantes vítreos e vitrocerâmicos contêm metais alcalinos, porém eles são geralmente evitados pois reagem com os outros componentes da célula e aumentam a reação com o cromo o que pode contaminar o cátodo. Para SOFC são usados mais comumente os alcalinos terrosos.

Dois critérios importantes são o CET e a Tg do material. A Tg do material é importante porque o vidro deve fluir o suficiente para fornecer uma boa união enquanto mantém rigidez suficiente para manter sua integridade mecânica. O CET deve ser próximo dos outros componentes da célula. De acordo com Geassee et al. os materiais mais promissores contêm bário com amplos CET[26]. Em vitrocerâmicas com bário a cristalização aumenta a expansão térmica. A cristalização de aluminossilicatos de bário é mais rápida do que aluminossilicatos de cálcio e magnésio. O óxido de boro geralmente é usado para diminuir a viscosidade do vidro o que também causa a diminuição de Tg.

De acordo com Lahl (2000) [27] em vidros $AO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ (A= Ba, Ca, Mg), conforme os alcalinos mudam de Ba, para Ca para Mg a energia de ativação cresce significativamente. Somente os vidros de Ba apresentaram 100% de cristalização quando aquecido acima de 800°C;

O aumento de 5% para 10% de Al_2O_3 induz separação de fase e reduz a energia de ativação do crescimento de cristal; A energia de ativação varia entre 330 e 622 KJ/mol. Os agentes nucleantes Cr_2O_3 e Ni aumentam a energia de ativação E_a . Os altos valores de E_a usando Cr_2O_3 e Ni como agentes nucleantes são interessantes pois eles podem ser usados para obter boa molhabilidade. O Cr_2O_3 parece suprimir a fase de cordierita, que é uma fase ruim para selantes devido ao seu baixo CET.

O uso de BaO como modificador aumenta os coeficientes de expansão térmica quando comparados com CaO e MgO. O TiO_2 reduz o coeficiente de expansão térmica.

Em um trabalho de Brendt (2018) [28] ele investigou o efeito de V_2O_5 e ZnO na cristalização de vidros com Al_2O_3 e B_2O_3 . Quatro composições foram estudadas: H, I, J e K. O vidro H contém V_2O_5 e ZnO. O vidro I não contém nenhum aditivo. O vidro J contém V_2O_5 . O vidro K contém ZnO.

Os quatro vidros possuem a mesma temperatura de transição vítrea e as mesmas temperaturas de cristalização. As análises de SEM e EDS junto com XRD revelam a formação de $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ como a primeira fase a aparecer após 1h de tratamento térmico em 850°C.

Celsian e walstromita são formadas no vidro H após 5h e 10h. Após 100h mais fases são precipitadas. Surgem também as fases “vanadato de bário” e “borossilicato borato de cálcio”. A adição de V_2O_5 e ZnO atrasam o processo de cristalização. As fases silicato de bário e itsiita podem ajudar a reduzir o tempo de união das pilhas.

Em um trabalho de 2018 Huang [29] que estudou o vidro $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BCABS) com duas quantidades distintas de Al_2O_3 , formando os vidros A e B. A análise de FTIR mostrou que os íons de Al^{3+} possuem coordenação 4 e participaram como formador de rede.

O XRD verificou que maior quantidade de Al_2O_3 poderia diminuir a formação das fases monoclinicas $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ durante o tratamento térmico a 1023 °C por 100h.

Tanto a energia de ativação para a transição vítrea e a cristalização foram aumentadas, o que suprimiu efetivamente a habilidade de cristalização do vidro B com maior quantidade de Al_2O_3 .

O coeficiente de expansão térmica do vidro B mudou de 10.5 para 10.02×10^{-6} durante o processo de alta temperatura. O vidro B com mais Al_2O_3 adere bem à meia célula sem trincas na interface depois do tratamento térmico o que é mais benéfico do que o vidro A.

Em um trabalho de 2018 Liu [30] observou o modo de crescimento de cristais no vidro $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e fez caracterização por meio de DTA. Os testes de DRX e dilatométrica verificaram que através do tratamento térmico a 973 K por 100h surgiram vários cristais hexagonais de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mas ainda com vidro residual, o que diminuiu o coeficiente de expansão térmica do vidro de 11.1×10^{-6} para $9.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A viscosidade baseada nos resultados de expansão térmica foi determinada como sendo $\sim 10^{6.1} \text{ dPa.s}$ na temperatura de selamento de 1073K .

Os resultados de SEM revelaram que muitos cristais em forma de filamentos, foram formados na interface entre o vidro selante e o eletrólito após 100h de tratamento.

Os cristais unidimensionais de $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ desaceleraram o decréscimo do coeficiente de expansão térmica do vidro e garantiram a união sem trincas o que foi benéfico para a estabilidade térmica do vidro selante para a SOFC.

No trabalho de tese de Lara Lopez [31] foram obtidas e estudadas diferentes composições vitrocerâmicas para aplicações como selantes em células combustíveis de óxido sólido do tipo planar. Como critérios de seleção de composições, ele considerou principalmente o CET e a estabilidade térmica das composições. Após um estudo preliminar do sistema $\text{RO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Ca, Mg, Zn}$), ele determinou as propriedades dilatométricas e estudou a sinterização e a cristalização dos materiais para então selecionar os sistemas finais de trabalho RO-BaO-SiO_2 ($\text{R} = \text{Mg, Zn}$). Foram feitas amostras do sistema RO-BaO-SiO_2 ($\text{R} = \text{Mg, Zn}$) para $\text{BaO/RO}=4$, $\text{BaO/RO}=1.5$, $\text{BaO/RO}=0.67$ e $\text{BaO/RO}=0.25$. Em suas conclusões ele declara que os vidros com $\text{BaO/RO}=1.5$ apresentam melhores comportamentos de sinterização e cristalização. De acordo com ele, as composições com Mg oferecem melhores garantias para a formação de um selante denso, estanco estável e duradouro na união com o interconector.

Rodríguez-Lopez [4] em seu trabalho de tese, estudou o sistema $\text{RO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Ba, Sr}$) para o desenvolvimento de selantes vitrocerâmicos para SOFC do

tipo planar. Após uma caracterização térmica das composições obtidas, foram selecionadas as composições mais adequadas considerando os critérios de CET, aderência sobre os substratos a serem selados e um comportamento de sinterização e cristalização apropriado que se ajuste com as temperaturas de operação da SOFC. Em seu trabalho, foram realizadas análises térmicas, químicas e mecânicas a fim de averiguar quais composições se adequam melhor aos critérios para serem usadas como selantes. Em seu trabalho ela concluiu que as composições com Sr não cristalizam tão facilmente quanto as composições com Ba. A composição 10B(Sr) mostrou ótimas propriedades mecânicas, adequadas para suportar as tensões geradas na pilha, interfaces estáveis entre os materiais da mesma e também uma boa estanqueidade, sendo assim, selecionada como uma boa composição para ser usada como selante de SOFC.

3. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo apresenta uma breve descrição da preparação das amostras, das propriedades estudadas e técnicas utilizadas neste trabalho.

3.1. PREPARAÇÃO E FUSÃO DOS VIDROS

As composições **47.5SiO₂-27BaO-18MgO-7.5B₂O₃** e **45SiO₂-27SrO-18MgO-10B₂O₃** em %mol, denominadas *7.5B(Ba)* e *10B(Sr)* e descritas na tabela 3.1.1, respectivamente. Os vidros foram preparados no ICV utilizando pós precursores de pureza >97%.

Os pós foram pesados e misturados por 1h em um misturador Turbula, WAB, e em seguida calcinados à 1200°C-1300°C durante 2h em cadinho de platina/ródio, devido ao fato de que alguns dos materiais de partida são carbonatos. Em seguida, a fusão foi realizada duas vezes para garantir a homogeneização, em um forno ascensor com temperatura entre 1500°C-1650°C e tempo de fusão de ~2h. Os vidros foram vertidos sobre placas de latão para o seu rápido resfriamento. Os vidros foram recozidos a temperaturas próximas de suas temperaturas de transição vítrea (T_g), durante 30 min, com resfriamento de 1°C/min para eliminar possíveis tensões resultantes do processo de fusão.

Também 3 novas composições foram estudadas e são apresentadas na tabela 3.1.1. Essas composições também foram preparadas no ICV após uma prévia seleção que é descrita posteriormente no capítulo 6 deste trabalho. Para a preparação dessas composições os pós precursores foram misturados por 1h em um misturador (Turbula, WAB) e passaram por um processo de calcinação em cadinho de platina/ródio com tampa para evitar a evaporação de B₂O₃, entre 1300°C-1400°C, pois todas as composições contêm um carbonato (SrCO₃). Estas amostras calcinadas foram então levadas a um forno de fusão ascensor e fundidas duas vezes entre 1500°C-1650°C para garantir uma boa homogeneização, e vertidas em placas de latão, obtendo assim amostras homogêneas e transparentes.

Para eliminar possíveis tensões resultantes do processo de fusão, os vidros foram recozidos a temperaturas próximas de suas temperaturas de transição vítrea (T_g), durante 30 min, com resfriamento de 1°C/min.

Tabela 3.1.1: composições estudadas

Amostra	SiO ₂ (mol%)	BaO (mol%)	SrO (mol%)	MgO (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	ZrO ₂ (wt%)
7.5B(Ba)	47,5	27	-	18	7,5	-	-
10B(Sr)	45	-	27	18	10	-	-
10B(Sr)+5Al	45	-	27	18	10	5	-
10B(Sr)+15ZrO ₂	45	-	27	18	10	-	15
Mg1.5-50(Sr)-10B	40	-	30	20	10	-	-

Fonte: a autora.

Para a preparação das amostras de ZrO₂, o vidro 10B(Sr) foi moído e macerado e então peneirado até obter um pó com partículas <63µm. As fibras utilizadas foram as ZYBF-2 da Zircar. O processo de mistura ocorreu em duas etapas. As fibras foram colocadas em acetona por 15min em um banho ultrassônico, para deixá-las livres de emaranhamento. Após isso, o vidro foi adicionado à mistura com as fibras. Por fim, o sistema foi levado à estufa a 100°C até a evaporação completa da acetona.

3.2. PROCESSAMENTO

Para todas as composições, os vidros foram moídos previamente em um moedor de tungstênio para obter partículas de tamanho aproximado entre 2 e 3 mm. Em seguida, foram moídos em um moinho planetário, com recipiente e bolas de ágata, e passados por peneiras com orifícios de 63 µm.

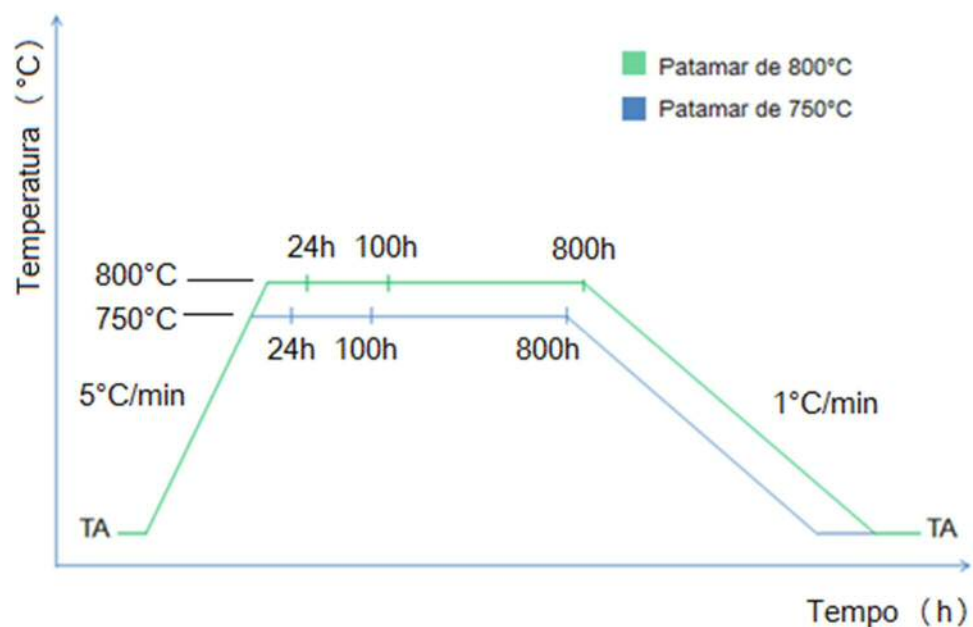
3.3. PRENSAGEM, SINTERIZAÇÃO E POLIMENTO

Os pós de vidro foram prensados uniaxialmente em moldes cilíndricos de 12, 13 e 25 mm de diâmetro e em moldes retangulares de 50 x 5 mm², para produzir pastilhas e barras, respectivamente. Para as amostras cilíndricas de 12 e 13 mm de diâmetro, foi utilizado 1 g de pó de vidro com pressão de aproximadamente 100 MPa durante 5 min. Para as amostras prensadas no molde de 25 mm, foram utilizados 6 g de pó de vidro com pressão de aproximadamente 40 MPa. Para as amostras em

barras, foram utilizados 2,5 g de pó de vidro com pressão aproximada de 54 MPa durante 5 min.

Após preparadas, as pastilhas passaram por tratamentos térmicos distintos. Para todos os casos as taxas de aquecimento e resfriamento foram de 5°C/min e 1°C/min, respectivamente, prevenindo a deformação da amostra ao resfriar lentamente. A Figura 3.3.1 ilustra os tratamentos térmicos realizados.

Figura 3.3.1: Tratamentos térmicos utilizados para a obtenção dos vitrocerâmicas. TA: temperatura ambiente,



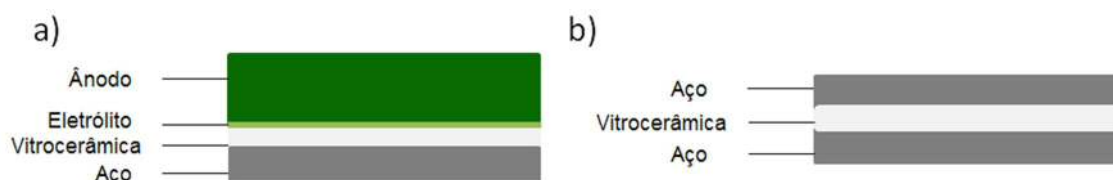
Fonte: adaptado de [4].

3.4. PREPARAÇÃO DAS UNIÕES

A fim de estudar as regiões de união entre aço, vitrocerâmica e meia célula (ânodo + eletrólito), e entre aço, vitrocerâmica e aço, foram preparadas amostras como é ilustrado na Figura 3.4.1. Foram utilizados dois aços, CROFER22APU e o

CROFER22H cujas composições encontram-se descritas nas tabelas 3.4.1 e 3.4.2, respectivamente,

Figura 3.4.1: Ilustração das uniões estudadas: a) meia célula, vitrocerâmica e aço; b) aço, vitrocerâmica e aço.



Fonte: a autora.

Para a preparação das uniões, o vidro foi moído e macerado em almofariz de ágata e então passado por uma peneira com orifício de 63 μm . Foram cortadas pequenas peças de aço e da meia célula de 1 x 1 cm^2 . O pó de vidro foi então misturado com álcool etílico, formando-se uma pasta que foi aplicada sobre a meia célula e, acima dessa pasta, foi colocada a peça de aço (Fig. 3.4.1 a). A mesma pasta de vidro foi utilizada para a união representada na Fig. 3.4.1 b, sendo aplicada entre duas peças de aço de 1 x 1 cm^2 . Esse processo foi realizado para todas as composições vítreas.

A Figura 3.4.2 indica o tratamento térmico realizado na preparação das uniões com as vitrocerâmicas 7.5B(Ba) e 10B(Sr). Algumas amostras de cada composição passaram por ciclos térmicos representados na Figura 3.4.3. Esses ciclos foram aplicados para avaliar o envelhecimento térmico na microestrutura dos selantes e em outras propriedades.

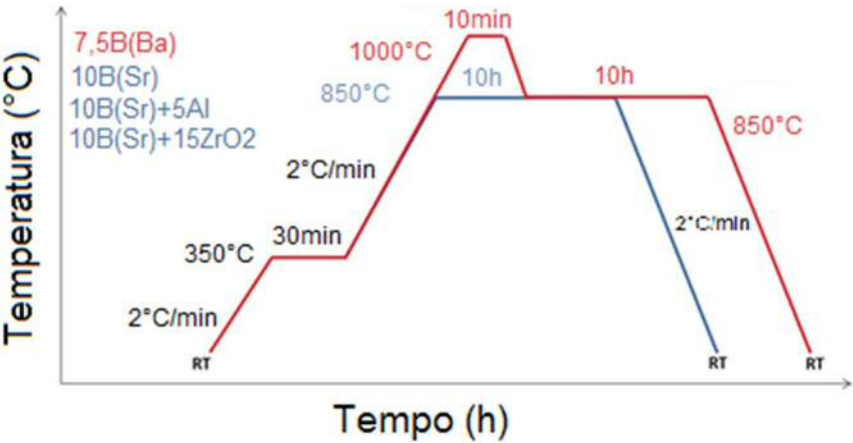
Tabela 3.4.1: composição do aço Crofer22APU.

Crofer22APU (wt%)											
	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La
Min.	20.0	Bal.	0.30							0.03	0.04
Max.	24.0		0.03	0.80	0.50	0.50	0.50	0.020	0.050	0.20	0.20

Tabela 3.4.2: composição do aço Crofer22H.

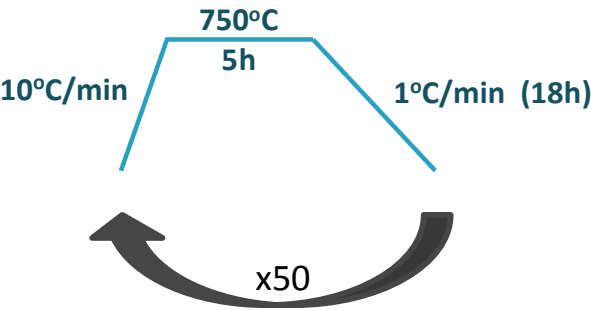
Crofer22H (wt%)														
	Cr	Fe	C	N	S	Mn	Si	Al	W	Nb	Ti	La	P	Cu
Min.	20.0	Bal.				0.3	0.1		1.0	0.2	0.02	0.04		
Max.	24.0		0.03	0.03	0.006	0.8	0.6	0.1	3.0	1.0	0.20	0.20	0.05	0.5

Figura 3.4.2: Tratamento térmico utilizado no preparo das uniões com composições 7.5B(Ba), 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al, 10B(Sr)+15ZrO2.



Fonte: adaptado de [4].

Figura 3.4.3: Ciclo térmico aplicado em algumas amostras para estudo de envelhecimento térmico



Fonte: [4]

As uniões com as composições 10B(Sr)+5Al, 10B(Sr)+15ZrO₂ e Mg1.5-50(Sr)-10B foram preparadas utilizando-se uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 850°C, permanecendo nessa temperatura por 10h e, em seguida, resfriadas a 1°C/min.

Os ensaios de tensão residual por indentação foram realizados em amostras de vidro unidas com o aço Crofer22APU unidos por “lasing”. O processo de lasing foi realizado utilizando um laser de CO₂ ($\lambda = 10,600nm$). Esse laser possui uma grande eficiência na fusão de vidros devido a absorção vítrea em quase toda a radiação do feixe. A fim de obter um recobrimento homogêneo, foi utilizada uma mesa móvel, e o laser e o injetor de pó ficaram fixos. Foram utilizadas partículas de tamanho entre 100 e 250 μm para evitar a volatilização das partículas de vidro. O substrato (Crofer22APU) foi aquecido previamente para 200°C para garantir uma boa união.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS E VITROCERÂMICAS

Nesta seção estão apresentadas as bases teóricas necessárias, bem como o procedimento experimental adotado para cada uma das técnicas utilizadas para a caracterização dos vidros e das vitrocerâmicas.

3.5.1. DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade é uma propriedade específica de cada material e que serve para diferenciá-los. A definição de densidade absoluta de um corpo é dada por:

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.5.1.1)$$

onde m é a massa e V é o volume do corpo. Para materiais vítreos e vitrocerâmicas, a densidade indica o grau de compactação da rede vítrea e é sensível a pequenas variações composicionais.

Uma forma de determinar a densidade de um material é por meio do método de Arquimedes [32]. Os valores de densidade foram calculados por meio da equação

$$d_c = \left(\frac{m_c}{m_u - m_{ap}} \right) \cdot d_L \quad (3.5.1.2)$$

onde d_c é a densidade absoluta do corpo, m_c é a massa do corpo seco, m_u é a massa do corpo com os poros preenchidos pelo líquido, m_{ap} é a massa aparente do corpo imerso no líquido e d_L é a densidade do líquido [32]

As medidas foram realizadas utilizando-se uma balança analítica GR-200 (AND) com sistema de imersão acoplado e precisão de 0.0001g. Para todas as medidas, utilizou-se água deionizada e mediu-se a temperatura da água [33] uma vez que sua densidade se altera com a variação de temperatura.

A densidade relativa foi calculada pela razão da densidade obtida para as pastilhas tratadas termicamente pela densidade do vidro inicial ela indica o grau de densificação do material tratado em relação ao material inicial. Foi realizada apenas uma medida de densidade para cada amostra.

A densidade das amostras 10B(Sr)+15ZrO₂, sem tratamento térmico, foi calculada utilizando-se a relação

$$(\rho_z \cdot c_z) = (\rho_v \cdot c_v) = \rho_{st} \quad (3.5.1.3)$$

onde ρ_z e ρ_v são as densidades da fibra de zircônia e do vidro, respectivamente, e c_z e c_v são as porcentagens utilizadas de fibras de zircônia e de pó de vidro, respectivamente. Assim, dividindo-se os valores de densidade determinados para as amostras tratadas termicamente pelo valor da densidade sem tratamento, obteve-se a densidade relativa.

A partir dos valores de densidade da vitrocerâmica e do vidro precursor foi possível calcular o valor da porosidade do material por meio da equação 3.5.1.4

$$P + \left(1 \frac{\rho_{vc}}{\rho_v} \right) \cdot 100 \quad (3.5.1.4)$$

onde P é a porosidade ρ_{vc} é a densidade da vitrocerâmica e ρ_v é a densidade do vidro.

3.5.2. DILATOMETRIA

A dilatometria é uma técnica utilizada para estudar a variação dimensional (expansão ou contração) de um material sólido que está sob a ação controlada de variação de temperatura [34,35]. Essa técnica é utilizada para estimar o valor do coeficiente de expansão térmica linear (α) dos materiais. Ela está diretamente ligada à composição química e à microestrutura dos materiais.

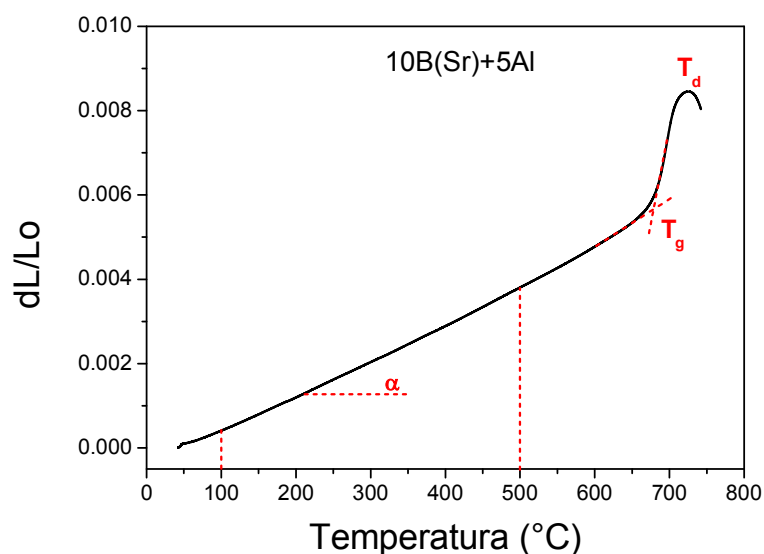
O coeficiente de dilatação térmica linear foi calculado através da equação:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.5.1.5)$$

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, ΔL é a variação do seu comprimento e ΔT é a variação de temperatura.

Para realizar a medida de α , utiliza-se um dilatômetro. Nesse equipamento, a amostra é posicionada dentro de um forno, em contato com uma barra que detecta a dilatação da amostra devido ao aumento da temperatura. A curva de dilatação obtida é corrigida considerando a dilatação do suporte e da barra de contato. A figura 3.5.2.1 mostra uma curva típica obtida por meio dessa técnica.

Figura 3.5.2.1: Exemplo de curva obtida por dilatometria, sendo representada a do vidro 10B(Sr)+5Al como exemplo.



Fonte: A autora

A partir dessa curva, obtêm-se os valores de α , temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de amolecimento (T_d) indicadas na figura 3.5.2.1.

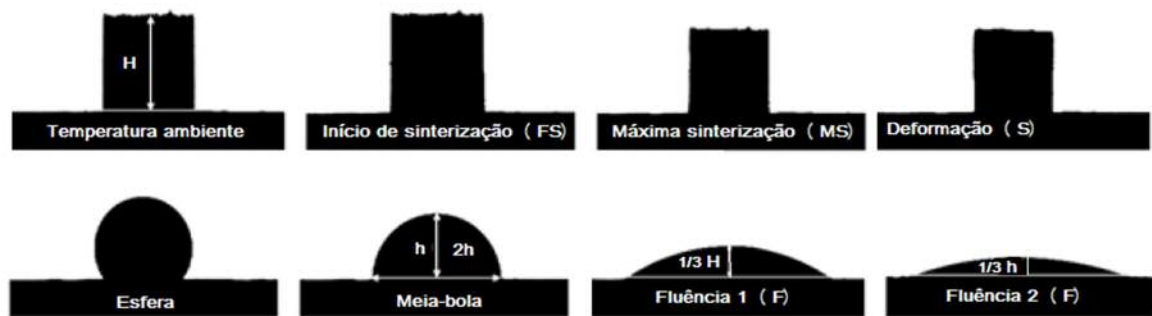
Neste trabalho, os valores de α foram calculados no intervalo entre 100 – 500°C utilizando os mesmos parâmetros utilizados por [4]. Os equipamentos utilizados para essas medidas foram o dilatômetro horizontal modelo NETSCH Gerätebau 402 EP, com suporte de sílica e temperatura máxima de 1000°C e o sistema TMA modelo SETSYS Evolution/Setaram Instrumentation com temperatura máxima de 1500°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min até 800°C, que é a temperatura aproximada de amolecimento dos vidros e vitrocerâmicas. As amostras analisadas possuíam aproximadamente 12 mm de comprimento e superfícies planas e paralelas.

3.5.3. MICROSCOPIA DE CALEFAÇÃO

A técnica de microscopia de calefação permite o estudo do comportamento de sinterização, amolecimento e fusão de vidros e cerâmicas a partir do pó. É importante conhecer essas informações uma vez que vários processos de fabricação desses materiais a partir do pó utilizam temperaturas logo acima da temperatura de transição vítrea, como sinterização, relaxamento, cristalização e etc [36].

O equipamento de microscopia de calefação é composto por um forno tubular onde em uma extremidade existe um feixe de luz incidindo na amostra e na outra extremidade um detector de imagem acoplado cuja sombra do objeto é enviada a um computador. Conforme a temperatura varia, a forma do corpo muda e essas mudanças são registradas. De acordo com Pascual et. al [37], existem temperaturas associadas a valores de viscosidade específicos que contribuem para a caracterização do processo de sinterização, os quais estão representados na figura 3.5.3.1.

Figura 3.5.3.1: Exemplo de imagem obtida por microscopia de calefação que mostra a variação da forma da amostra com o aumento de temperatura.



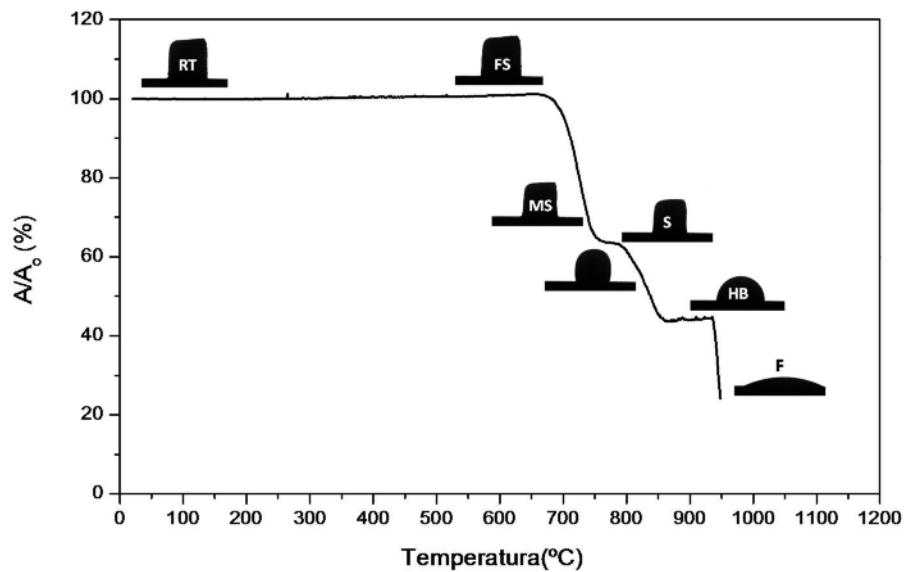
Adaptado de: [38]

Cada forma da amostra apresentada na fig. 3.5.3.1 possui uma temperatura característica:

- **Temperatura de início de sinterização:** é a temperatura na qual a amostra começa a contrair.
- **Temperatura de máxima sinterização:** é a temperatura na qual a amostra atingiu sua máxima contração antes de começar a amolecer.
- **Temperatura de amolecimento (deformação):** é a temperatura na qual a amostra começa a amolecer e indicar sinais de arredondamento.
- **Temperatura do ponto de esfera:** temperatura na qual a amostra adquire uma forma esférica.
- **Temperatura do ponto de meia esfera:** temperatura na qual a amostra possui um formato de semiesfera. Neste ponto a altura é igual à metade da largura da base.
- **Temperatura de fluência:** temperatura na qual a amostra flui e sua altura diminui significativamente.

A partir da variação da área da imagem da amostra (A), em relação à área inicial (A_0), em função da temperatura obtém-se uma curva de densificação, ilustrada na Figura 3.5.3.2 onde são identificadas as diferentes temperaturas anteriormente citadas.

Figura 3.5.3.2: Exemplo de curva de densificação obtida por microscopia de calefação.



Retirado de: [4]

O equipamento utilizado neste trabalho foi o EM 201, modelo HR1 da Hesse Instruments, com sistema ótico Leica-Microsystems e programa de análise de imagens, capaz de operar de 25°C a 1625°C. Para estas medidas, os pós de vidro foram moídos obtendo-se partículas de ~63µm. Os pós foram prensados no formato de cilindros com uma taxa de aquecimento foi de 5°C/min.

As amostras foram aquecidas até 1300°C com taxa de 10°C/min e imagens foram obtidas a cada 10°C, ou quando a área contraída era maior do que 5%. A razão A/A_0 , onde A e A_0 áreas final e inicial da pastilha respectivamente, a temperatura de início de sinterização (T_{FS}), de máxima sinterização (T_{MS}), meia esfera (T_{HB}) e amolecimento (T_F) foram armazenadas. O parâmetro de sinterabilidade (S_C) [39] também foi calculado como:

$$S_C = T_X - T_{MS} \quad (3.5.3.1)$$

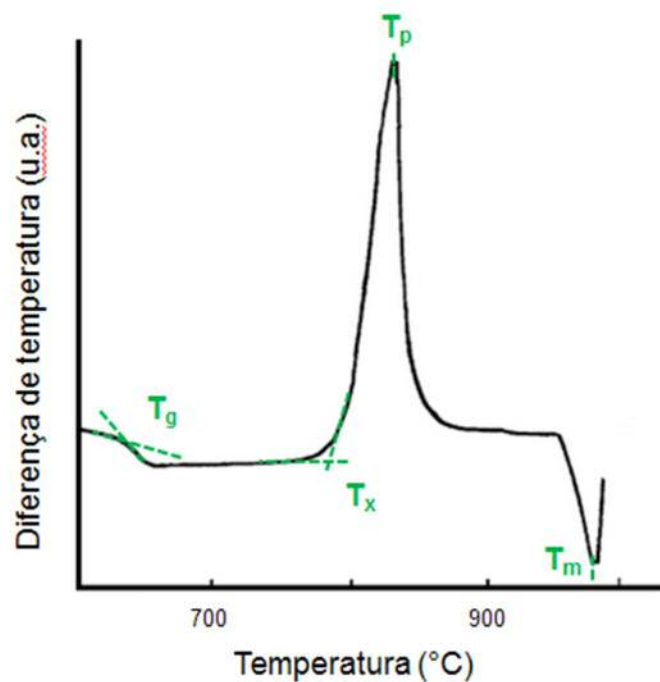
3.5.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Uma das técnicas utilizadas para a realização da análise térmica de uma amostra vítrea é a análise térmica diferencial (ATD). Nessa técnica, a diferença de temperatura entre o material analisado e o material de referência é medida em

função da temperatura, enquanto o material e a referência são sujeitos a uma taxa controlada de variação de temperatura com o tempo [40].

A partir de uma curva típica de ATD, é possível estimar os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) como mostrado na figura 3.5.4.1. As temperaturas T_g e T_x são obtidas pelo prolongamento de retas.

Figura 3.5.4.1: Exemplo de uma típica curva de ATD para uma vitrocerâmica indicando a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início de cristalização (T_x), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m).



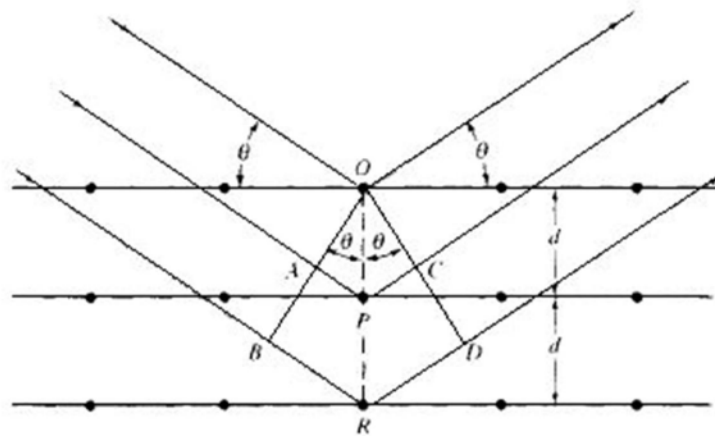
Fonte: Adaptado de [41]

Para essas medidas, foi utilizado o equipamento modelo Q600 da TA Instrument, que opera até 1000°C. Para essas medidas foram utilizados cadinhos de platina, pós de vidro com tamanho de partícula $<63 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Quando os raios X incidem em um material, eles interagem com os seus elétrons, sendo espalhados por colisões elásticas. Em um cristal ordenado, interferências construtivas e destrutivas ocorrem, pois as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação [42].

Figura 3.5.5.1: difração de raios X por um cristal.



Fonte: retirado de [42].

A condição para interferência construtiva do feixe incidente a um ângulo θ conforme a figura 3.5.5.1 é dado pela lei de Bragg [43]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad , \quad \text{Eq. 4.5.5.1}$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda de raios X e d é a distância interplanar do cristal.

Em estruturas amorfas, onde não há ordem de longo alcance, são observados alguns picos de difração largos e localizados em baixos ângulos. Estes

picos tem sua origem na difração entre os primeiros e segundos átomos mais próximos na rede, refletindo a ordem de curto alcance nestes materiais [42].

As medidas em temperatura ambiente foram realizadas em um difratômetro BRUKER D8 Advance, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), disponível no Instituto de Cerâmica e Vidro (ICV) – Madrid, ES. O difratograma foi realizado com varredura contínua de $10\text{-}70^\circ$ (2θ), passo de $0,02^\circ$ e tempo de acumulação de 2s/ passo.

As medidas em alta temperatura para o estudo de cristalização foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, equipado com um forno Anton Paar, empregando-se radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada de $10\text{-}70^\circ$ (2θ), passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Medidas de difração de raios X também foram realizadas em amostras de Ba e Sr tratados termicamente em 800°C e 750°C , respectivamente, e por tempos de até 12h em geometria θ - 2θ em temperatura ambiente utilizando a linha do feixe XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e com um analisador de grafite altamente orientado (002). O comprimento de onda foi ajustado para $\lambda=1.55105(2) \text{ \AA}$, calibrado com um padrão de Al_2O_3 NIST-676a. O cálculo da fração volumétrica relativa das diferentes fases observadas foi efetuado através de refinamento Rietveld utilizando o software TOPAS-Academic [44].

3.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROANÁLISE POR ENERGIA DE DISPERSÃO

Uma parte importante do processo de caracterização de um material é a análise da sua microestrutura, que permite identificar a sua relação com as propriedades desse material. Para essa análise microestrutural é comum o uso da técnica de microscopia [45].

Os dois tipos de microscopia mais comumente utilizados são a *microscopia ótica* e *microscopia eletrônica*. O sistema de microscopia ótica é composto basicamente de uma fonte de luz e um conjunto de lentes. O feixe de luz é direcionado para a amostra e é refletido nas diversas regiões da estrutura, gerando o contraste necessário para formar a imagem. Na análise ótica de metais, polímeros e a maioria das cerâmicas, ou seja, de materiais opacos sob a luz visível, só é possível observar a superfície por meio da microscopia ótica e, ainda assim, é

necessária uma preparação completa dessa superfície, de maneira que a luz possa refletir e mostrar a microestrutura[45,46]. Microscópios óticos tem um limite máximo de aumento da ordem do comprimento de onda utilizado, em torno de alguns micrometros.

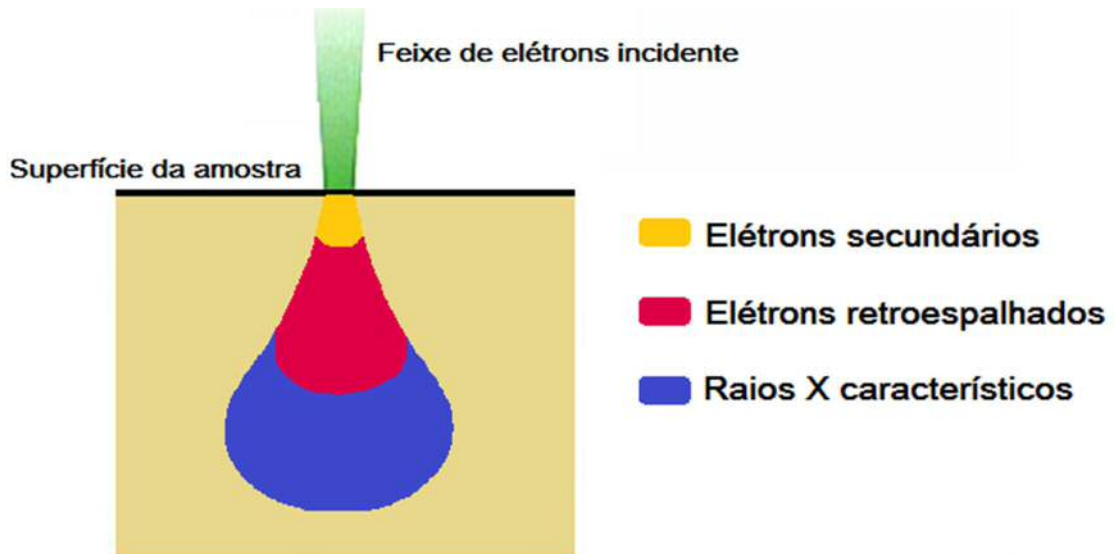
Uma técnica alternativa, que alcança uma resolução da ordem de algumas centenas de nanômetros, é a microscopia eletrônica de varredura. Nesta técnica, utiliza-se um feixe de elétrons para irradiar uma área do material e, como resultado dessa interação, vários processos podem ocorrer, como, emissão de elétrons Auger, de fótons, de raios X característicos, de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados [45,46].

As interações de um feixe de elétrons com uma amostra sólida podem ser divididas em duas categorias: *interações elásticas*, que interferem na trajetória dos elétrons sem alterar significativamente suas energias; e *interações inelásticas*, que são resultado da transferência de toda ou de parte da energia dos elétrons para o sólido. Para este último caso, o átomo em estado excitado emite elétrons secundários, elétrons Auger e raios X [40].

Quando elétrons colidem elasticamente com um átomo, a direção dos elétrons muda, mas a velocidade se mantém, de maneira que a energia cinética permanece essencialmente constante. Esses são os *elétrons retroespalhados*. Quando um sólido é bombardeado por um feixe de elétrons, também são emitidos elétrons de 50eV ou menores chamados de *elétrons secundários*. Estes são produzidos como resultado da interação entre o feixe e os elétrons de condução fracamente ligados ao sólido, causando a ejeção dos elétrons da banda de condução com poucos elétronvolts de energia [40].

Um terceiro produto resultante da interação entre feixe de elétrons e amostra são os fótons de raios X. A região na qual os elétrons penetram é conhecida como volume de interação. A figura 3.5.6.1 mostra o volume de interação entre um feixe de elétrons e um sólido, indicando a região onde são formadas as fontes de elétrons secundários, retroespalhados e raios X.

Figura 3.5.6.1: volume de interação entre um feixe de elétrons e um sólido.



Fonte: adaptado de [47].

Os raios X emitidos pela amostra quando ela interage com o feixe de elétrons podem ser usados para determinar a composição de regiões de até alguns μms de diâmetro.

Se o elétron do feixe interagir com os elétrons das camadas mais internas do átomo, ele pode causar a ejeção do mesmo, deixando uma vacância nesta camada. Com isso, o átomo do material fica num estado excitado, fazendo com que elétrons das camadas mais externas transitem para as camadas mais internas do átomo, para que este volte ao estado fundamental. Quando isso acontece, são emitidos fótons de raios X chamados de *característicos*. Esses fótons fornecem informações sobre a composição química de cada composição.

O equipamento utilizado para as análises de microscopia foi o Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo da TESCAN, modelo MIRA 3 com sistema de micro-análise (EDS) acoplado.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nesta seção são apresentadas as bases teóricas necessárias, bem como os procedimentos adotados, para cada uma das técnicas utilizadas para a caracterização mecânica dos vidros e dos vitrocerâmicas.

3.6.1. CONSTANTES ELÁSTICAS POR PULSO ECO

A técnica de pulso eco foi utilizada para estimar os valores do módulo elástico (E), do módulo de cisalhamento (G) e do coeficiente de Poisson (ν) das vitrocerâmicas. Essa técnica se utiliza de ondas ultrassônicas que se propagam por um sólido até encontrar uma interface, onde parte de sua energia é refletida, gerando sinais que podem ser interpretados de maneira a obter informações da amostra, como espessura, tamanho e velocidade de propagação da onda ao percorrer o sólido [48].

Conhecendo-se o tempo (t) que a onda leva para percorrer a amostra e a distância percorrida, é possível estimar a velocidade da onda por meio de

$$v = \frac{2\Delta_x}{\Delta_t} \quad (3.6.1.1)$$

onde $2\Delta_x$ é a distância percorrida pelo pulso e igual ao dobro da espessura Δ_x da amostra e Δ_t é o período entre a emissão e a captação do pulso [49].

Existem diversos modos de propagação de uma onda, os quais variam com a estrutura do material. Em um sólido existem duas formas de propagação: *transversal* e *longitudinal*.

Por meio de um transdutor de corte cristalográfico apropriado em um material piezoelétrico e a aplicação de um pulso de tensão elétrica gera-se uma onda longitudinal ou uma onda transversal [50,51]. Os valores da velocidade transversal (v_T) e da velocidade longitudinal (v_L) dependem das constantes elásticas como [49]:

$$v_T = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1}{2(1-\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.6.1.2)$$

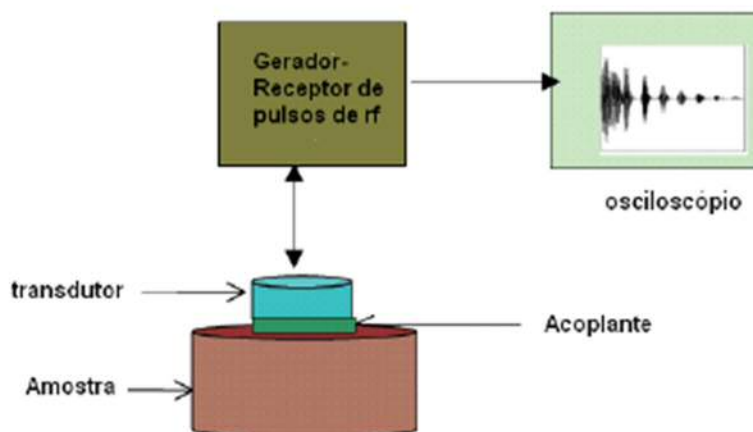
e

$$v_L = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{(1-\nu)}{2(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (3.6.1.3)$$

onde E é o módulo de Poisson, ρ é a densidade do material, ν é o coeficiente de Poisson e G é o módulo de cisalhamento. Portanto, a partir das medidas das velocidades é possível obter os valores de E e G.

O sistema experimental utilizado está representado pela figura 3.6.1.1. Nele, um pulso de tensão é aplicado no transdutor. Esse pulso provoca a deformação mecânica do transdutor, gerando assim uma onda elástica. Essa onda é transmitida para a amostra através de um elemento acoplante. Quando o pulso encontra a outra superfície da amostra, ele reflete e retorna como um eco. O transdutor ao receber de volta o pulso, gera um sinal elétrico que é lido pelo gerador. O tempo entre os pulsos mecânicos incidente e de retorno são monitorados por um osciloscópio [50,51].

Figura 3.6.1.1: Sistema de pulso eco



Fonte: [50].

Para a realização do teste, foram utilizadas amostras com superfícies planas e paralelas de ~10 mm de espessura, as quais foram recobertas com ouro, e o acoplante utilizado foi o salicilato de fenila (salol). O gerador de pulsos utilizado foi o DPR300 Pulser/Receiver da JSR Ultrasonics com osciloscópio digital acoplado.

3.6.2. INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Os ensaios de indentação instrumentada, ou nanoindentação, são frequentemente utilizados para medir dureza, H , e módulo de elasticidade [52,53]. A técnica de indentação instrumentada fornece curvas de carga-deslocamento, referentes ao carregamento e ao descarregamento (Figura 3.6.2.1), e é comumente analisada pelo método de Oliver e Pharr [22].

Figura 3.6.2.1: curva de carregamento e descarregamento.



Fonte: adaptado de [52].

Quando em contato mecânico, ambos o indentador e a superfície sofrem uma deformação elasto-plástica. Nesse método, a rigidez de contato S , ou seja, a resistência à deformação elástica na região de contato é definida pela equação 2.2.1:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad , \quad (3.6.2.1)$$

onde P é a carga aplicada e h é o deslocamento da ponta. A rigidez de contato pode ser relacionada com o módulo de elasticidade reduzido E_r :

$$S = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad , \quad (3.6.2.2)$$

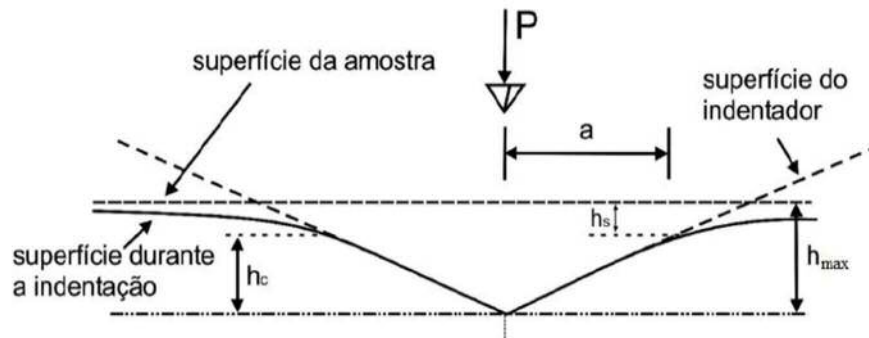
sendo β um parâmetro dependente da geometria da ponta e A a área da superfície projetada. Para o cálculo da área, é necessário conhecer a profundidade de contato h_c .

O módulo reduzido é descrito pela relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3.6.2.3)$$

onde E e E_i são os módulos de elasticidade da superfície e do indentador respectivamente, ν e ν_i são os coeficientes de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente. O equipamento fornece somente a profundidade máxima h_{max} , representado na figura 2.2.2.

Figura 2.2.2: representação da superfície durante a indentação



Fonte: retirado de [52].

A relação entre a profundidade de contato h_c e a profundidade h_{max} , é:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad , \quad (3.6.2.4)$$

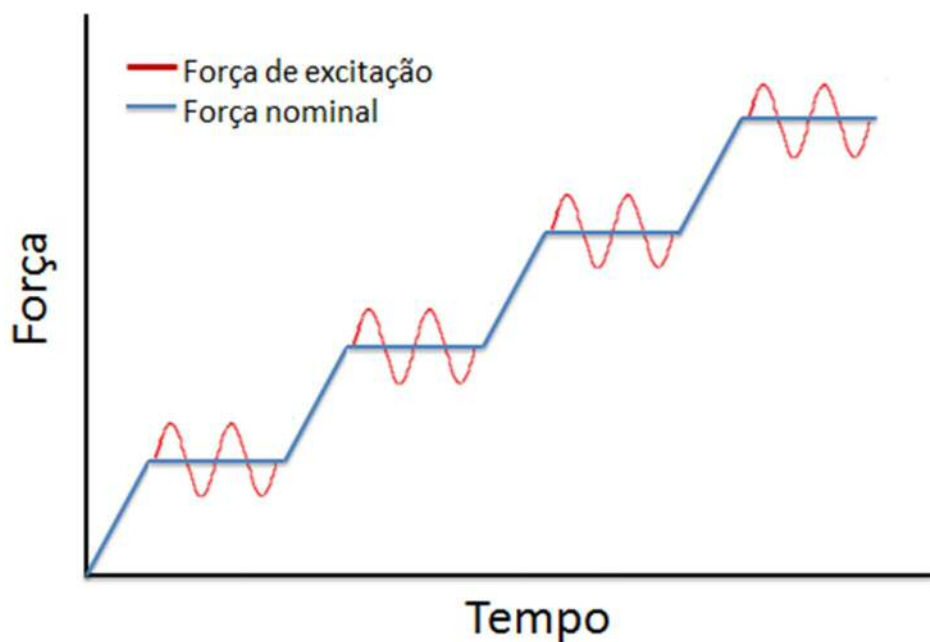
onde o último termo é a deflexão elástica da superfície durante a indentação, ε é uma constante que depende da geometria da ponta e S é medida na porção inicial da curva de descarregamento. Assim, a dureza H pode ser expressa como:

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{A(h_c)} \quad . \quad (3.6.2.7)$$

A área de contato $A(h_c)$ nos testes de indentação instrumentada é obtida a partir da calibração da área real de contato em função da profundidade de contato para cada indutor. Isto é necessário pois existe, na prática, a dificuldade de produção de uma ponta ideal ou por desgaste da ponta. Isto em geral é realizado utilizando um material isotrópico e cuja dureza e módulo elástico sejam conhecidos.

A sílica fundida é geralmente utilizada. Uma série de indentações são realizadas em diferentes profundidades e a função $A(h_c)$ é calculada para que H e E calculados coincidam com os valores conhecidos do material.

Um dos métodos de obtenção de H e E é da *medida de rigidez quase contínua* (QCSM – quasi-continuous stiffness measurement) [54]. Nesse método a força é aumentada em pequenos passos e a oscilação só ocorre durante um curto espaço de tempo entre 0,5 s e 3 s como indica a figura ind. 2. Neste método em apenas um carregamento é possível obter os dados de H e E em diversas profundidades.



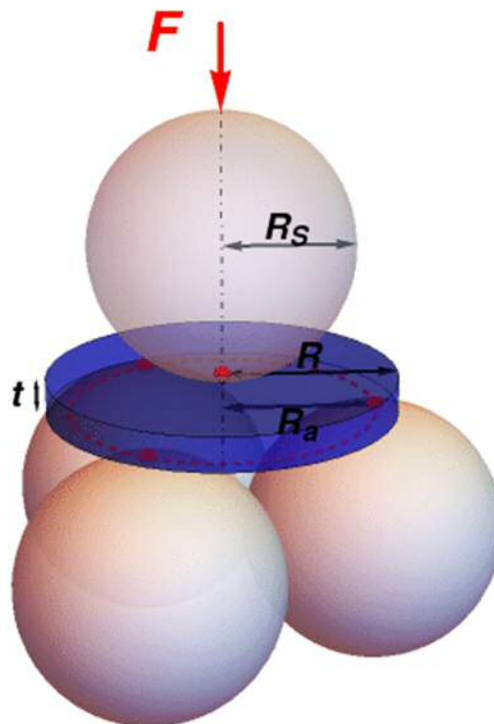
O método utilizado neste trabalho foi o QCSM, com carga máxima de 400mN e utilizando uma ponta de diamante Berkovich. Foram realizadas indentações em uma matriz 4x4 com tempo de aplicação de carga de 15s. O equipamento utilizado foi o nanoindentador ASMEC GmbH utilizando o software Inspector X – Versão 3.1.12.

3.6.3. TENSÃO BIAXIAL

O teste "esfera sobre três esferas" ("Ball-on-three Balls" - B3B) é um teste de resistência biaxial para materiais frágeis, que pode ser aplicado em amostras em forma de discos de diversos tamanhos. O método tem várias vantagens em comparação com os testes comuns de flexão. Por exemplo, os resultados são muito estáveis contra pequenas imprecisões geométricas da amostra ou montagem de teste, defeitos de borda não são relevantes e existe uma influência muito baixa de atrito [55].

A figura 3.6.3.1 ilustra o ensaio, onde a amostra em forma de disco é apoiada sobre três esferas e sobre ela está uma quarta esfera sobre a qual será aplicada a força de carregamento.

Figura 3.6.3.1: ilustração do ensaio de esfera sobre três esferas.



Retirado de: [56].

A tensão máxima na amostra é:

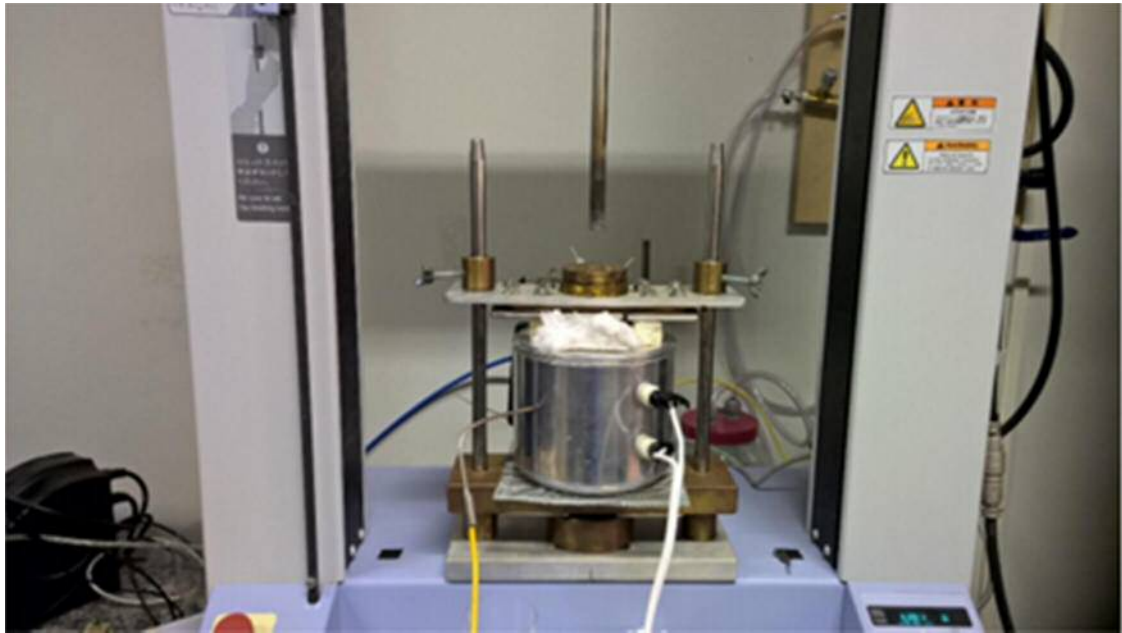
$$\sigma_{max} = f(R_s, R, R_a) \frac{F}{t^2} \quad Eq. 4.6.3.1$$

onde F é a força de fratura aplicada, f é um fator adimensional f, R_s é o raio da esfera, R é o raio da amostra, R_a é o raio de carregamento e t é a espessura da amostra.

Os ensaios de B3B foram realizados em temperatura ambiente, em ar, e com umidade relativa entre 60-75%. Testes também foram realizados em altas temperaturas. As amostras sinterizadas a 750°C por 24h foram testadas a 650°C e as sinterizadas a 750°C por 100h e 800h foram testadas a 750°C. As temperaturas de teste foram diferentes devido ao fato de que as amostras tratadas por 24h continham grande quantidade de vidro residual e, quando testadas em 750°C, ao invés de fraturarem, fluíam. As amostras de 10B(Sr) +5Al tratadas a 750°C por 100h também precisaram ser testadas a 650°C devido à fluência. Para os ensaios em alta temperatura foi utilizado um forno construído no próprio laboratório e adaptado a uma máquina universal da marca Shimadzu AGS-X controlada pelo software Trapezium Lite da Shimadzu. A figura 3.6.3.2 mostra o sistema de forno acoplado à máquina universal de ensaios.

Para os ensaios foram utilizadas esferas de alumina de 8mm de diâmetro e as amostras em forma de discos de espessura entre 1 – 1,5 mm e taxa de carregamento de 1 mm/min.

Figura 3.6.3.2: Aparato experimental utilizado para a realização de ensaios de B3B em alta temperaturas.



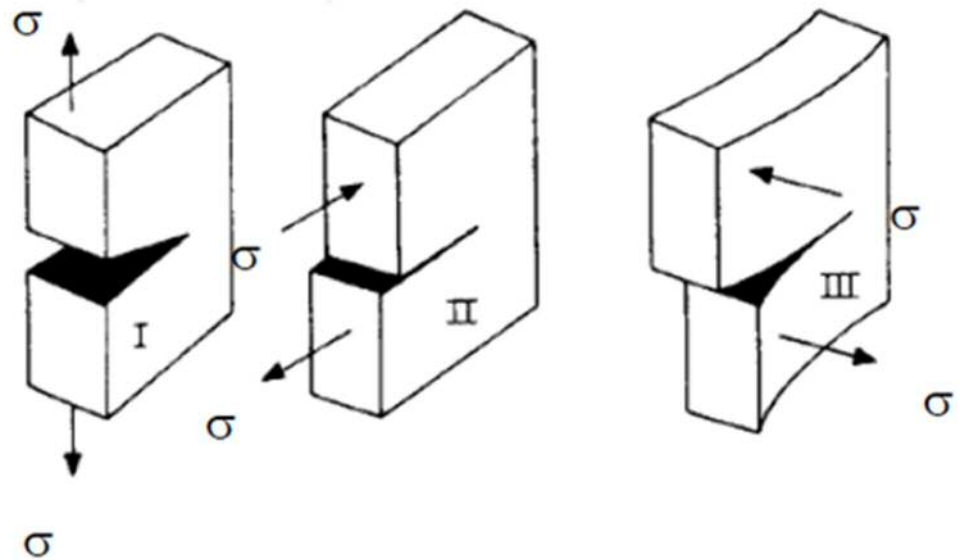
Fonte: a autora

3.6.4. TENACIDADE À FRATURA

Quando um material apresenta uma trinca, é importante obter informações sobre a resistência mecânica quanto à propagação desta trinca. Uma grandeza útil é o fator de intensidade de tensão, K , que é utilizado para calcular a intensidade de tensão na ponta da trinca quando ela está sob a ação de uma tensão externa [57].

Quando uma tensão age sobre o material no sentido de abrir a trinca perpendicularmente à sua face (Figura 3.6.4.1), diz-se que a trinca está sob carregamento de modo I. O fator de intensidade de tensão relacionado a esse tipo de carregamento é chamado de K_I [57].

Figura 3.6.4.1: Modos de carregamento I, II e III.



Fonte: retirado de [58].

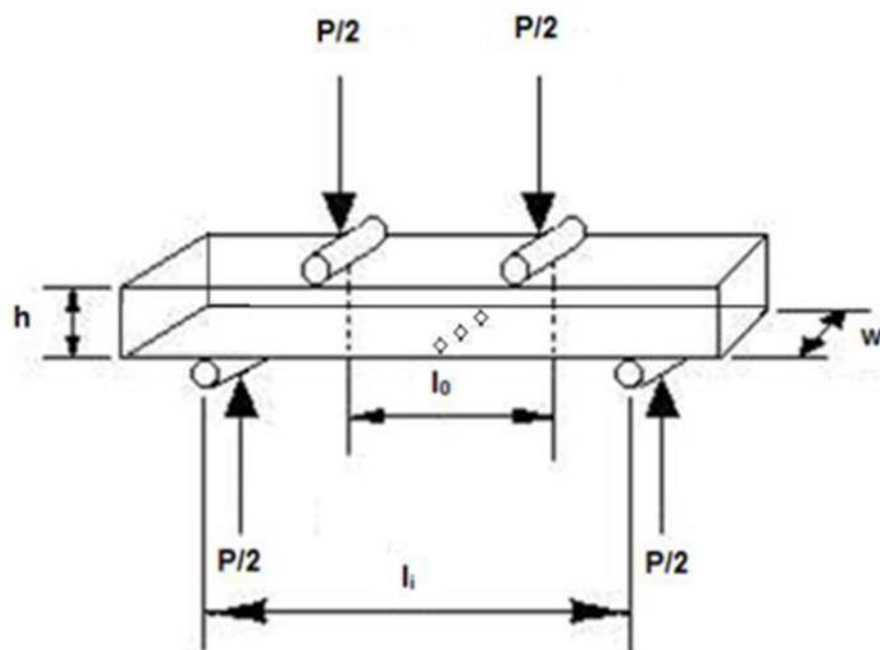
O modo I é chamado de modo de abertura onde o carregamento é feito no sentido de “abrir” a trinca. O modo II é chamado de modo de deslizamento, tal que a direção das forças é paralela às faces da trinca, mas perpendicular à frente da trinca. O modo III é chamado de modo de cisalhamento, quando as forças são aplicadas paralelas às faces da trinca e também paralelas à frente da trinca [57]. Os diferentes modos são representados na fig. 3.6.4.1.

Quando um componente ou uma amostra de teste com uma trinca é carregada em modo I, K_I aumenta com o aumento da carga até ocorrer a propagação instável da trinca em um valor crítico K_{IC} e este é chamado de fator crítico de intensidade de tensão e é uma propriedade do material [57].

Existem vários métodos para o cálculo de K_{IC} como o teste de torção dupla e o de flexão de 4 pontos entre outros. Estes consistem basicamente na aplicação de uma força sobre a amostra fazendo com que a trinca, já presente, se propague ocorrendo a fratura do material. O valor de tenacidade à fratura é uma propriedade física do material, portanto, seu valor é o mesmo independentemente do método utilizado.

O método de flexão de quatro pontos consiste em um carregamento simétrico sobre um suporte onde é colocada a amostra como indica a Figura 3.6.4.2. A grandeza l_0 é a distância entre os suportes internos, e l_i a distância entre os suportes externos.

Figura 3.6.4.2: Aparato de flexão de 4 pontos. $P/2$ é a carga distribuída entre os rolos, w é a largura e h é a espessura.



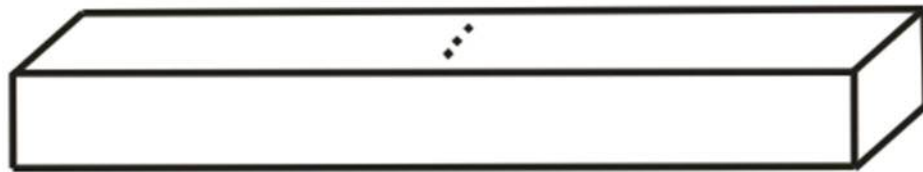
Fonte: adaptado de [59].

Foram realizados ensaios de flexão de quatro pontos para determinar a tenacidade à fratura das amostras. Para a realização desse ensaio é necessário iniciar uma trinca na amostra, e para esse fim foram testados quatro métodos de iniciação de trincas e apenas um obteve sucesso. Esses métodos são apresentados a seguir.

3.6.4.1. INICIAÇÃO DE TRINCA POR INDENTAÇÃO

O primeiro teste realizado como tentativa para determinar o valor de tenacidade à fratura das amostras foi o de flexão de quatro pontos. Para isso, foram preparadas amostras com dimensões de $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$ da vitrocerâmica de bário que foi tratada termicamente por 100h a 800°C . As amostras foram polidas de forma que as superfícies ficassem planas e paralelas passando pelas lixas 180, 360, 600 e 1200 e finalizando com uma solução de óxido de cério em água. A fim de iniciar uma trinca na amostra foram realizadas três indentações Vickers de 10N como ilustrado na figura 3.6.4.3.

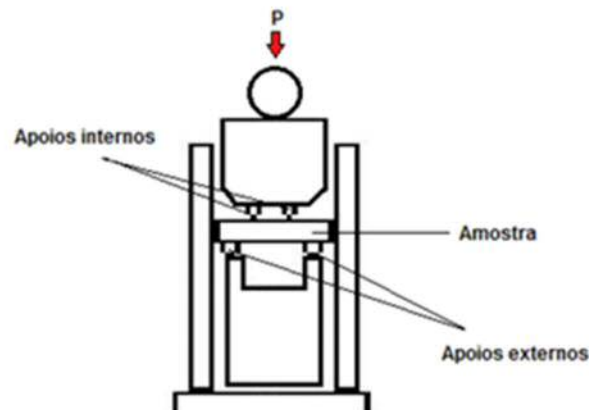
Figura 3.6.4.3: Amostra com três indentações Vickers



Fonte: a autora[60].

O teste de tenacidade à fratura foi realizado utilizando o equipamento Shimadzu Autograph AGS-X e um suporte como representado na figura 3.6.4.4 e com uma velocidade de $500 \mu\text{m}/\text{min}$. A distância entre os apoios internos foi de 4 mm e a distância entre os apoios externos foi de 6 mm.

Figura 3.6.4.4: Aparato de flexão de quatro pontos.



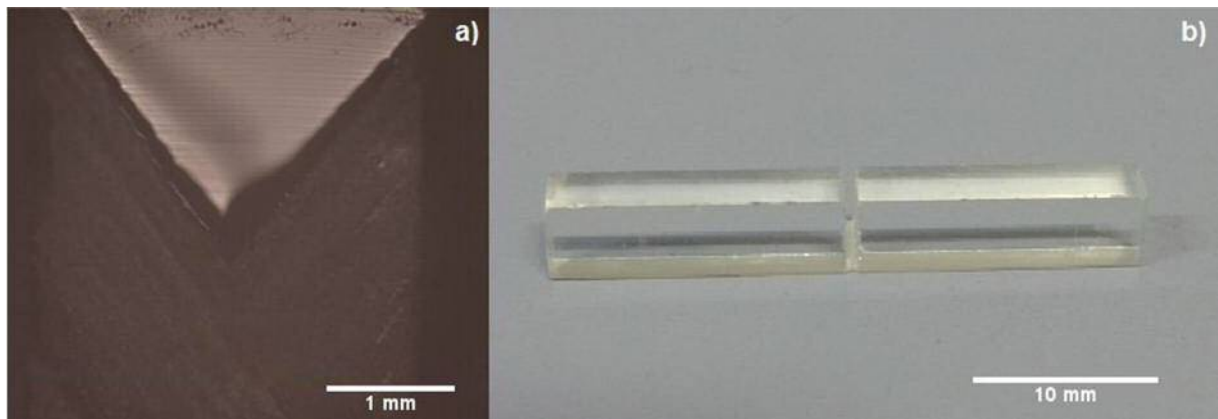
Fonte: Fonte: a autora[60].

Após a fratura do material, não foi possível observar claramente as indentações e as suas trincas, provavelmente por se tratar de uma amostra de alta cristalização. Deste modo, essa técnica não permitiu a introdução de uma pré-trinca bem determinada e acabou-se por descartar este método.

3.6.4.2. ENTALHE CHEVRON

Outro método investigado para a medida da tenacidade à fratura das vitrocerâmicas foi o que utiliza o entalhe Chevron. Esse método é certificado pela ASTM C1421-10 [61] e foi testado preliminarmente em amostras de vidro soda-lime verificar a sua aplicabilidade. O entalhe Chevron foi realizado em amostras de vidro com dimensões de $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$, utilizando um sistema especialmente construído e um disco de diamante, como mostra a Figura 3.6.4.2.1. As amostras foram testadas utilizando o equipamento Shimadzu Autograph AGS-X com velocidades de $0,005 \text{ mm/s}$ e $0,5 \text{ mm/min}$ certificadas pela ASTM C1421-10[61].

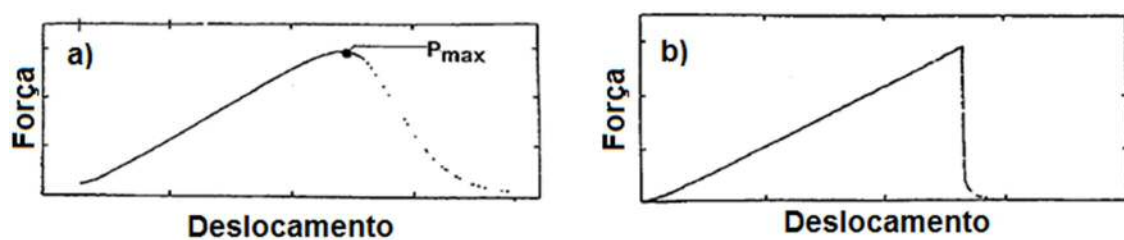
Figura 3.6.4.2.1: a) Entalhe Chevron em uma amostra de soda-lime após teste de flexão; b) Visão lateral de uma amostra de soda-lime com entalhe Chevron antes do teste de flexão.



Fonte: a autora

A Figura 3.6.4.2.2 mostra dois gráficos de força x deslocamento descritos na ASTM C1421-10. A Figura 3.6.4.2.2 a) mostra como deve ser o gráfico força x deslocamento para que seja um teste válido, mostrando a propagação estável da trinca. Já a Figura 3.6.4.2.2 b) mostra quando o caso quando a propagação da trinca é instável. Nesse caso, o teste não é válido.

Figura 3.6.4.2.2.: a) Extensão de trinca estável na carga máxima; b) Fratura instável de um corte chevron (resultado inválido).



Fonte: ver na qualificação.

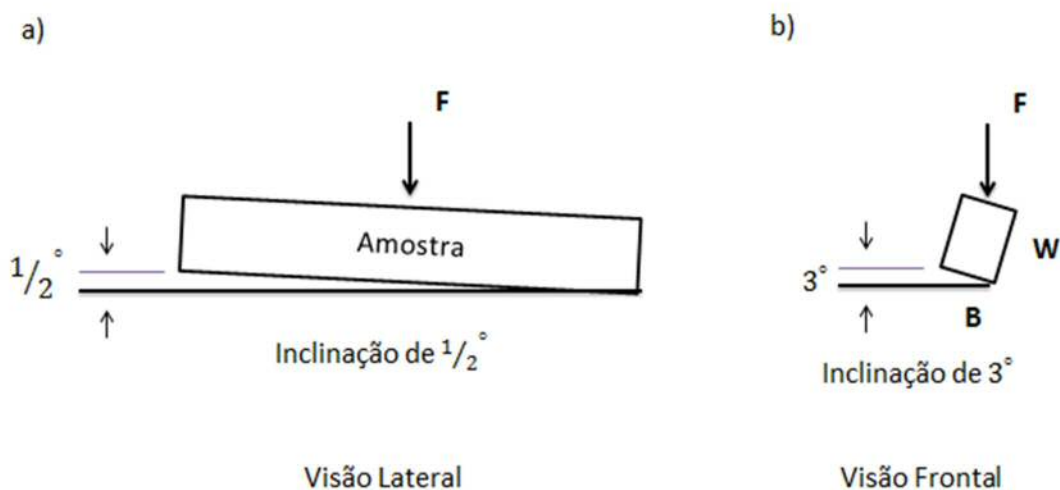
Todos os testes realizados com as amostras de vidro tiveram como resultados gráficos como o da Figura 3.6.4.2 (b) e por isso esse método precisou ser desconsiderado também.

3.6.4.3. INDENTAÇÃO INCLINADA

De acordo com a norma ASTM C1421-10 [61], pode ser que algumas cerâmicas sejam mais resistentes ao pré-trincamento, quando trincas semi-elípticas e semi-circulares não são formadas sob uma indentação Knoop. Nesses casos, as pré-trincas quando formadas são muito superficiais e pode ser que elas desapareçam nas etapas de polimento realizadas para remover a tensão residual da indentação. Para esses casos, a norma sugere um outro procedimento alternativo para a iniciação de trincas.

Para iniciar trincas em materiais cerâmicos ou vitrocerâmicas que são mais resistentes pode-se utilizar então indentações Vickers em um plano inclinado. Para isso é necessário que as indentações sejam realizadas em um ângulo reto com a lateral da amostra e também que a mesma esteja inclinada de acordo com a figura 3.6.4.3.1

Figura 3.6.4.3.1: a) Visão lateral da indentação inclinada; b) Visão frontal da indentação inclinada.

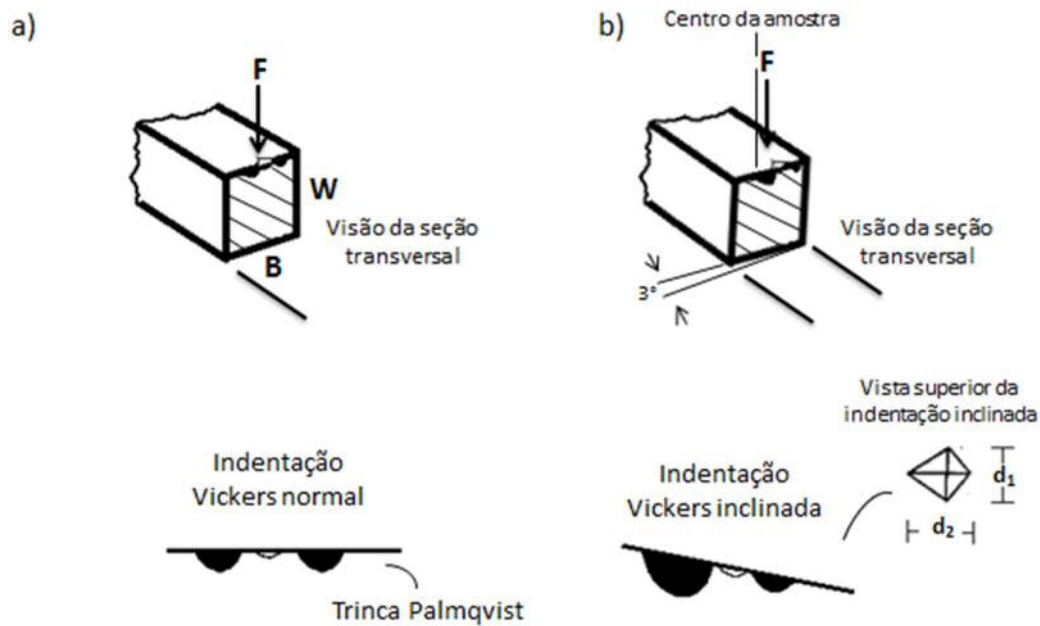


Fonte: a autora

A Figura 3.6.4.3.1 a) ilustra uma visão lateral da amostra com uma inclinação de $1/2^\circ$ e a figura b) ilustra uma visão frontal da amostra com uma inclinação de 3° . Uma vez que a amostra esteja posicionada corretamente, a indentação é realizada ligeiramente deslocada do centro transversal de acordo com a figura 3.6.4.3.2. Nesse caso, uma trinca maior será produzida em um dos lados da indentação.

Testes também foram realizados com este método utilizando cargas de até 100 N e após o teste em flexão de 4 pontas, nenhuma pré-trinca foi visualizada. Deste modo, esse método também não foi utilizado.

Figura 3.6.4.3.2: a) ilustração de uma indentação Vickers e das trincas em uma amostra sem inclinação; b) ilustração de uma indentação Vickers e das trincas de uma amostra inclinada.



Fonte: adaptado de [61].

Para esse teste foi utilizada a carga de 100 N.

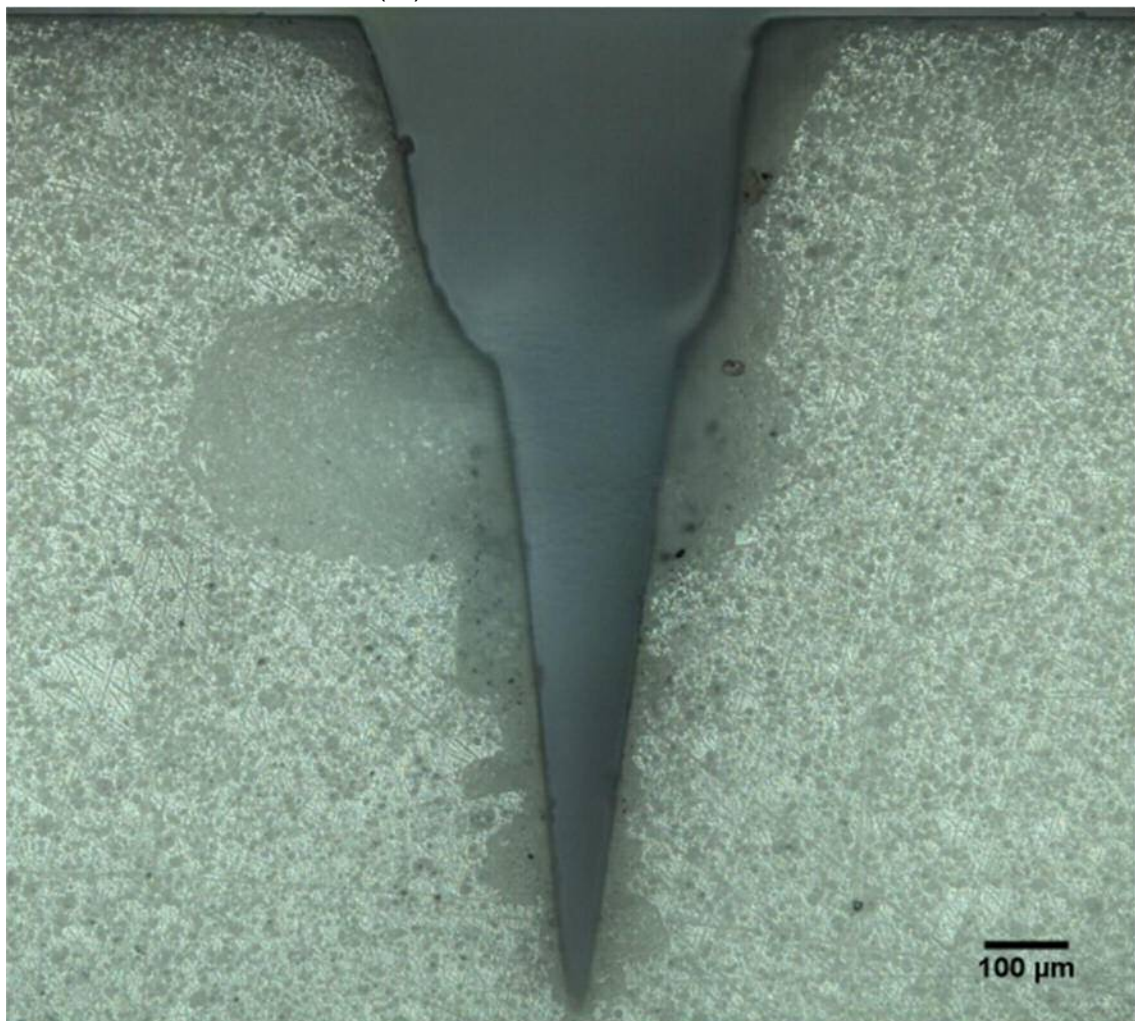
3.6.4.4. ENTALHE REALIZADO COM LÂMINA METÁLICA

Outra técnica utilizada para a medida de K_{IC} é o entalhe com lâmina de corte [62] ou SEVNB. Primeiramente é realizado um corte na amostra com um disco de diamante que serve como guia. Em seguida, é utilizada uma lâmina metálica com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ para aprofundar o corte e diminuir o seu raio. Para esse teste é necessário que a profundidade do entalhe produzido pela lâmina seja maior que o diâmetro do corte com o disco.

Essa técnica foi testada inicialmente para as amostras 7.5B(Ba) com dimensões de $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$ e tratamento térmico de 800°C por 100h. Foi necessário descartar a aplicação dessa técnica também para amostras com essas dimensões devido à sua fragilidade. Já no momento da realização do entalhe com a lâmina, as amostras se partiam. Portanto, os testes de flexão não chegaram a ser realizados em amostras com essas dimensões.

Optou-se então por utilizar o método do chanfro utilizando lâmina metálica, porém, para amostras de $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$. Para os testes, foi utilizado um aparato de mesmo modelo da figura 3.6.4.4 com tendo 10 mm entre os suportes internos e 20 mm entre os suportes externos. Estes testes apresentaram bons resultados. A figura 3.6.4.4.1 mostra um exemplo de entalhe realizado em uma amostra.

Figura 3.6.4.4.1: chanfro realizado com lâmina metálica em uma amostra em barra de 10B(Sr)+5Al com dimensões $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}$.



Fonte: a autora

O cálculo de tenacidade à fratura para amostras com entalhe do tipo SEVNB é [63]:

$$K_{Ic} = (P_{Ic}/bd^{1/2})Y(\alpha) \quad (3.6.4.4.1)$$

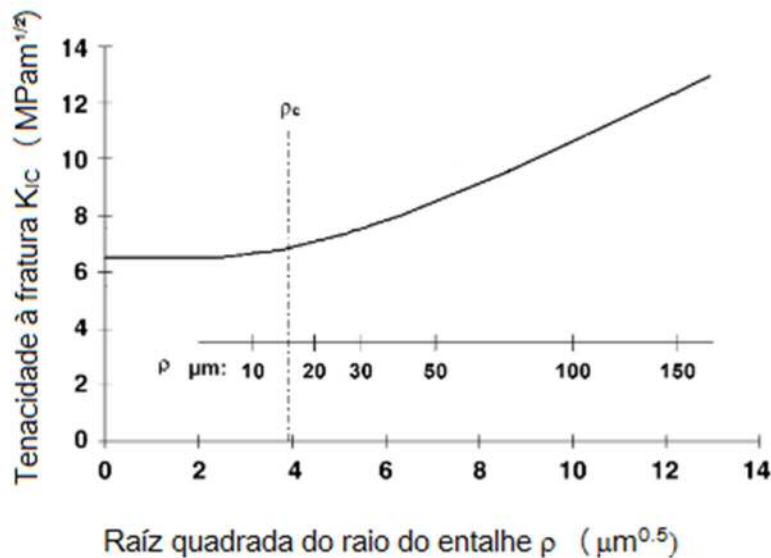
onde $\alpha = a/d$, a é o comprimento médio da pré-trinca, d é a espessura (altura) e b a largura, P_{Ic} é a carga em que ocorre a fratura e $Y(\alpha)$ é um fator que depende de α dado por:

$$Y(\alpha) = \left[\frac{L-l}{d} \right] \left[\frac{3\alpha^{1/2}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \right] \times \left\{ 1,99 - 1,33\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \times \left[\frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right] \right\} \quad (3.6.4.4.2)$$

É importante ressaltar que embora essa técnica consuma um tempo considerável na confecção do entalhe, foi a única que se mostrou viável para essas amostras. Outro ponto importante a salientar é que para essa técnica ser válida, o diâmetro do entalhe produzido pela lâmina deve ser menor do que as dimensões de detalhes da microestrutura da amostra, como tamanho de cristais, grão, etc. [64] mostrou que se o diâmetro do entalhe é maior, o valor obtido de K_{Ic} por esse método será maior do que o valor verdadeiro de (figura 3.6.4.4.2).

Em nossas amostras, o raio ρ do entalhe foi tipicamente de $\sim 15\mu\text{m}$ conforme pode ser observado na fig. 3.6.4.4.1. Todos os cristais em nossas amostras possuíam dimensões maiores do que o raio do entalhe, validando assim esse procedimento para a medida de K_{Ic} .

Figura 3.6.4.4.2: Dependência do raio do entalhe na medida de tenacidade à fratura.



Fonte: adaptado de [62].

3.6.5. TESTES DE ADESÃO

Em uma SOFC é importante que os materiais possuam uma boa adesão entre si em temperatura ambiente e na temperatura de operação da célula para evitar vazamentos de gás, principalmente entre o selante vitrocerâmico e o metal. Uma vez que os selantes vitrocerâmicos são frágeis e possuem um coeficiente de expansão térmica distinto dos outros materiais da célula, podem surgir tensões no processo de aquecimento e resfriamento. Assim, é importante estudar o comportamento do compósito, mais especificamente na interface de contato.

Esse estudo pode ser realizado utilizando um método para estimar a energia de fratura interfacial de camadas desenvolvido por Charalambides et al. [65]. Utilizando o aparato de flexão de quatro pontos (Fig.3.6.4.4), a frente da trinca está sujeita a um momento constante desde que a trinca permaneça dentro do espaço de carregamento interno, ou seja, os suportes internos do aparato. Dessa maneira, a taxa de liberação de energia está em condição estacionária desde que o comprimento da trinca seja muito maior do que a distância até a superfície livre. Nessas condições, o valor da energia de fratura pode ser derivado a partir da

diferença entre a energia de deformação da amostra sem trinca e da amostra com trinca. Da teoria de Euler-Bernoulli para uma barra, a energia G em um plano de deformação é [66]

$$G = \frac{M^2(1 - \nu^2)}{2wEI} \quad (3.6.5.1)$$

onde E é o módulo elástico, I é o momento de inércia de área, w é a largura da amostra, ν é o coeficiente de Poisson e M é o momento que é dado por $P_p a/2w$. P_p é a carga obtida a partir da curva de força por deslocamento e a é a distância entre os pontos de carregamento interno e externo. Considerando um compósito com n camadas a energia de fratura na interface G_{int} entre a camada j e a camada $j+1$ é expressa por:

$$G_{int} = \frac{P_p^2 a^2}{8w} \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^j \frac{EI}{(1 - \nu_i^2)}} - \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{EI}{(1 - \nu_i^2)}} \right) \quad (3.6.5.2).$$

A rigidez à flexão (EI) de uma barra com multicamadas, considerando os momentos de inércia de cada uma das camadas e o teorema dos eixos paralelos, pode ser definida como:

$$EI = \frac{w}{3} \sum_{i=1}^n E_i \left[\left(\sum_{j=i}^i t_j - t_{na} \right)^3 + \left(t_{na} - \sum_{j=1}^{i-1} t_j \right)^3 \right] \quad (3.6.5.3)$$

onde t_{na} é definido como:

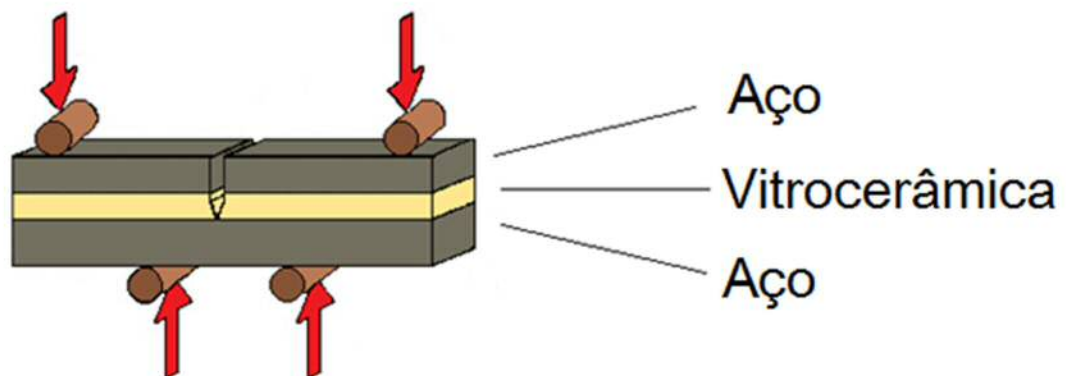
$$t_{na} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i w_i t_i (2 \sum_{j=1}^{i-1} t_j + t_i)}{2 \sum_{i=1}^n E_i w_i t_i} \quad (3.6.5.4)$$

t_i e t_j são as espessuras das respectivas camadas indicadas nos índices [65]. Para o caso específico de amostras que possuem uma camada muito fina de um material entre duas camadas de um segundo material, ou seja, um sanduíche com a camada

interna muito mais fina do que as outras, a expressão 4.6.5.2 pode ser aproximada para [66]:

$$G_{int} = \frac{21}{16} \frac{P_p^2 (1 - \nu_{sub}^2) a^2}{E_{sub} w^2 t_{sub}^3} \quad (3.6.5.5)$$

Figura 3.6.5.1: Desenho esquemático de uma barra bimaterial em flexão.

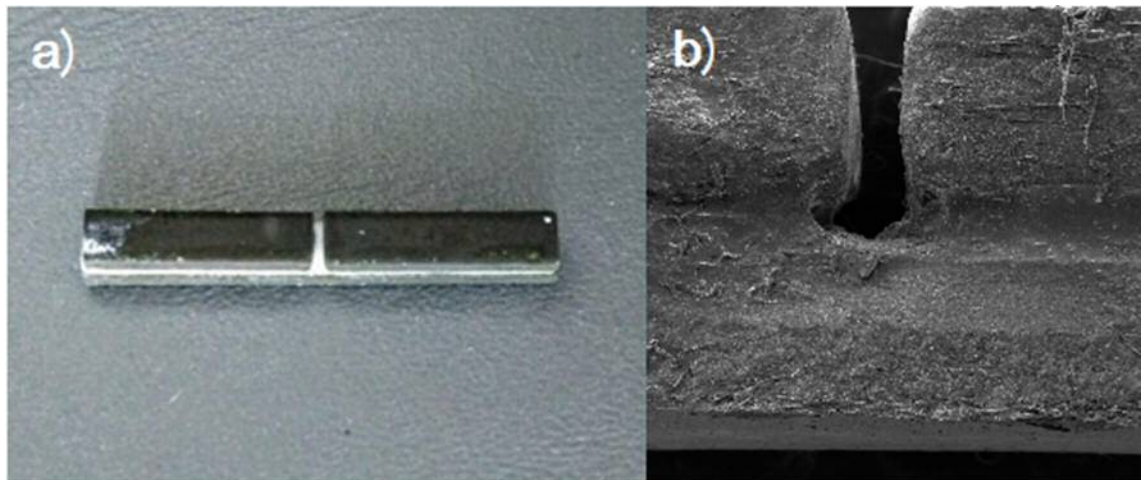


Adaptado de: [66].

As amostras para as medidas da energia de fratura foram preparadas de acordo com a figura 7. Primeiramente preparou-se uma pasta misturando o pó de vitrocerâmica a ser estudado com tamanho $< 63 \mu\text{m}$ e álcool etílico. Essa pasta é aplicada sobre uma placa de Crofer22APU de aproximadamente $25 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$. Em cima da pasta são adicionados mais dois pedaços de Crofer22APU, com espessura e largura iguais à placa inferior, de acordo com a figura 3.6.5.1. Depois de montadas as amostras foram tratadas por 10h em 850°C com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriamento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Após a sinterização, é realizado um entalhe no espaço entre as duas barras de aço usando uma lâmina metálica com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$. O entalhe é realizado para servir como um iniciador de trinca que pode se prolongar ao longo da vitrocerâmica ou na interface entre a vitrocerâmica e o aço. Para que esse processo seja válido, é necessário que a ponta do entalhe possua um raio de curvatura bem pequeno. A figura 3.6.5.2 apresenta uma amostra e a junção de vitrocerâmica e aço utilizada no teste de adesão.

Figura 3.6.5.2: a) visão geral e b) entalhe de uma amostra de adesão (aço/vitrocêramica/aço) tratada por 10h a 850°C.



Fonte: a autora.

O ensaio de flexão de 4 pontos foi realizado usando o aparato descrito na figura 3.6.4.4 em uma máquina universal de ensaios Shimadzu AGS-X controlada por software Trapezium Lite, da Shimadzu Corporation, com taxa de carregamento de 0,1 mm/min e o ponto de fratura é representado por uma queda no gráfico de força por deslocamento.

Foram realizados testes em alta temperatura utilizando a mesma montagem de amostras, contudo os resultados não foram satisfatórios uma vez que não foi possível obter nenhum sinal característico de separação das camadas. O sinal foi encoberto pela deformação plástica do aço. Como uma alternativa para superar esse obstáculo, foram preparadas amostras com 3 camadas de aço para atenuar este efeito. O objetivo era que com o aumento na espessura da camada de aço, e para uma mesma carga, a tensão sobre o aço seria diminuída e aumentada na interface vitrocêramica-aço. Entretanto, os resultados novamente não foram satisfatórios. Assim, novas técnicas de medida de adesão em alta temperatura estão sendo desenvolvidas como trabalho futuro.

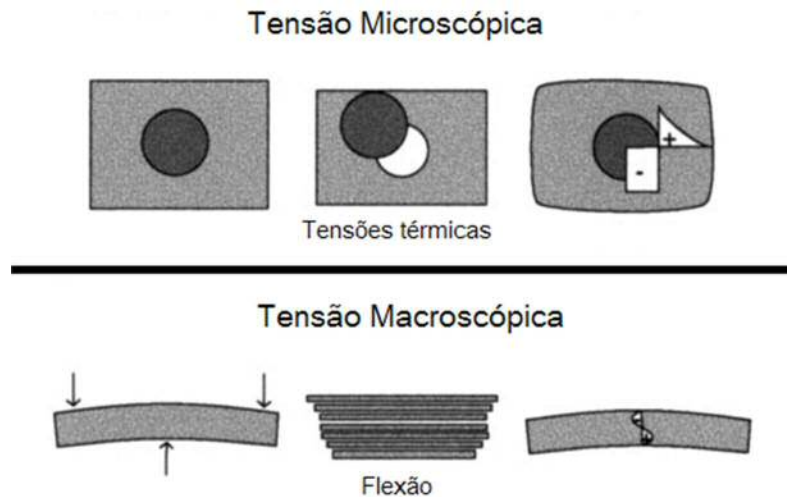
3.6.6. TENSÃO RESIDUAL

Tensões residuais são aquelas presentes em um corpo quando ele não está sob a ação de forças externas [67,68]. São de natureza elástica e autoequilibrantes, ou seja, qualquer perturbação no material, como aplicações de força ou tratamentos térmicos podem mudar o seu estado e as tensões são redistribuídas de maneira a se equilibrar novamente. As tensões residuais podem ser benéficas ou prejudiciais e em algumas circunstâncias elas podem causar deformações, distorções e até o trincamento de materiais frágeis. Muitas vezes essas tensões são ignoradas durante o projeto e fabricação do material e podem vir a se tornar a causa inicial de falhas de equipamentos [69].

Existem diferentes processos que podem gerar tensões residuais. Em materiais compósitos, por exemplo, podem surgir tensões durante sua manufatura devido às diferentes propriedades da matriz e do reforço. Pelo mesmo motivo, quando esses materiais resfriam após tratamento térmico, ocorre uma diferença na contração da matriz e do reforço, sendo essa também uma fonte de tensões.

Uma forma de classificação dessas tensões é dividi-las em tensões residuais macroscópicas, microscópicas e sub-microscópicas. As tensões macroscópicas, ou do tipo I, variam continuamente ao longo de grandes distâncias. As microscópicas, ou do tipo II, são tensões que variam em escala microestrutural, e as sub-microscópicas, ou do tipo III, variam em escala atômica. A Figura 3.6.6.1 exemplifica os dois primeiros tipos [70].

Figura 3.6.6.4: Tensão térmica é um exemplo de tensão microscópica. Tensão de flexão é um exemplo de tensão macroscópica.



Adaptado de: [70].

Existem distintas técnicas de medida e métodos utilizados para estimar o valor de tensões residuais. Aqui, serão abordadas três técnicas: difração de raios X, espectroscopia Raman e indentação.

3.6.6.1. TENSÃO RESIDUAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O método de utilização de difração de raios X para o cálculo de tensão residual é não destrutivo e pode ser aplicado para materiais cristalinos com tamanhos de grãos relativamente pequenos.

Para realizar as medidas de deformação, a amostra é colocada em um difratômetro e exposta a um feixe de raios X que interage com a rede cristalina gerando padrões de difração. A lei de Bragg relaciona o padrão de difração, observado quando os raios x são difratados através das redes cristalinas, e a distância entre os planos atômicos (d) dentro do material. Assim, o espaçamento interplanar de um material que é livre de deformação irá produzir um padrão de difração característico para aquele material. Quando um material é deformado, alongações e contrações são produzidas dentro da rede cristalina, o que muda a

distância entre os planos de rede. Essa mudança induzida em d causará um deslocamento no padrão de difração.

Pela medição precisa do deslocamento do padrão de difração, a mudança no espaçamento interplanar pode ser calculada e assim a deformação dentro do material ε_z pode ser calculada por eq 4.6.6.1.1

$$\varepsilon_z = \frac{d_n - d_0}{d_0} \quad (3.6.6.1.1)$$

onde d_0 é a distância interplanar livre de tensão e d_n é a distância interplanar do material tensionado.

Assumindo que o material é isotrópico, as tensões são calculadas a partir das deformações através da lei de Hooke.

Como o feixe de raios X penetra pouco em amostra metálicas, o estado de tensão na superfície é de tensão plana. Nesse caso, a tensão normal à superfície, σ_z , é nula. Assumindo que as tensões paralelas à superfície são iguais, pode-se relacionar a deformação transversal e a longitudinal de acordo com a equação 3.

$$\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x - \nu\varepsilon_y \quad (3.6.6.1.2)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson. Considerando que $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ tem-se

$$\varepsilon_z = -2\nu\varepsilon_x \quad (3.6.6.1.3)$$

Relacionando a equação 2 com a equação 4

$$\varepsilon_z = -2\nu \frac{\sigma_x}{E}$$

ou

$$(3.6.6.1.4)$$

$$\sigma_x = -E \frac{\varepsilon_z}{2\nu}$$

onde E é o módulo de elasticidade do material. Assim, a tensão residual pode ser calculada utilizando a técnica da difração por difração de raios X consiste comparando difratogramas de raios X de uma amostra livre de tensão com uma amostra tensionada.

As medidas de difração de raios X utilizadas para o cálculo de tensão residual foram realizadas usando DRX na geometria θ - 2θ em temperatura ambiente utilizando a linha do feixe XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e com um analisador de grafite altamente orientado (002). O comprimento de onda foi ajustado para $\lambda=1.55105(2)\text{\AA}$, calibrado com um padrão de Al_2O_3 NIST-676a. As dimensões do feixe de raios X na amostra foram de 2mm de largura e 1mm de altura. As análises foram realizadas na parte posterior ou em seções do aço do Crofer22APU unido por fusão a laser com o vidro. Um pedaço de Crofer22APU sem união foi usado como amostra livre de tensão. Para a análise foi utilizado um passo de $0,015^\circ$ na escala 2θ . Os espectros foram ajustados por refinamento Rietveld usando o software GSAS com interface EXPGUI [71,72].

3.6.6.2. TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

O estudo de espectroscopia diz respeito à interação da radiação eletromagnética com a matéria e cada tipo de radiação fornece informações diferentes sobre as propriedades do sistema. A técnica de espectroscopia Raman está relacionada com as vibrações moleculares em um material, onde ocorre o espalhamento inelástico da radiação incidente [73,74].

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre um material e é completamente refletida (espalhamento elástico) acontece o chamado espalhamento Rayleigh. Se por outro lado, parte dessa energia é absorvida e parte dela é espalhada (espalhamento inelástico) ocorre o espalhamento Raman. Esse processo pode ocorrer de duas formas: quando a frequência da radiação espalhada for menor que a da radiação incidente, ou seja, a energia de espalhamento for menor que a energia incidente, o espalhamento é chamado de Stokes. Quando a frequência da radiação espalhada for maior que a frequência da radiação incidente, ou seja, a energia do espalhamento for maior que a energia incidente, o espalhamento é chamado de anti-Stokes [73,74].

As moléculas de um material possuem modos naturais de vibração, ou seja, elas vibram de maneiras específicas. Em alguns casos as moléculas possuem um momento de dipolo \mathbf{P} , já em outras situações a presença de um campo elétrico \mathbf{E} pode induzir um momento de dipolo. Essa capacidade intrínseca que o material

possui de formar dipolos instantâneos é chamada de *polarizabilidade* α , e o espalhamento Raman só acontece quando há variação de α [73].

Um material livre de tensões possui certos modos de vibração. Porém, quando uma tensão é aplicada, a estrutura das moléculas se modifica de modo a variar a intensidade ou a forma de suas vibrações. Essa variação é percebida como um deslocamento do pico característico do material em uma análise de espectroscopia Raman. A partir dessa técnica, portanto, é possível estimar as tensões residuais presentes em um material por meio da equação [75]:

$$\sigma = b.W \quad (3.6.6.2.1)$$

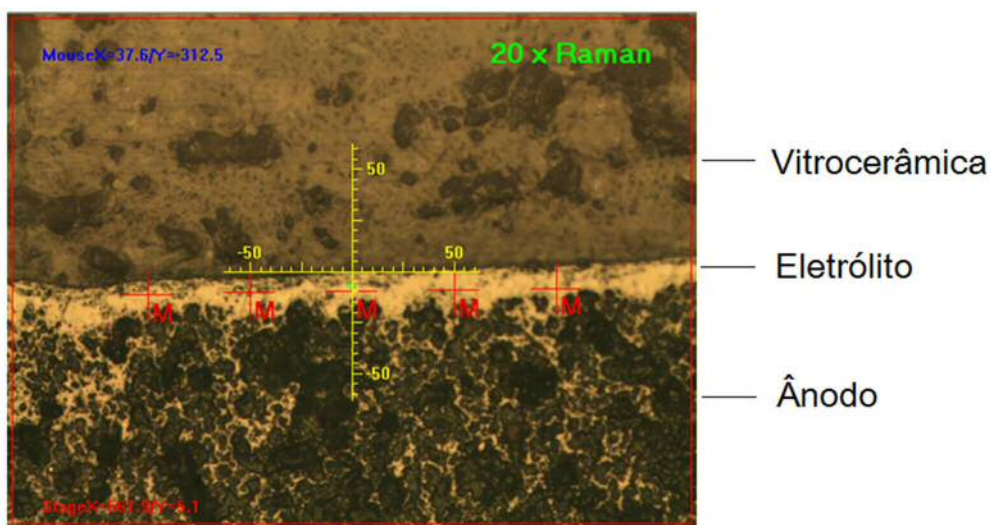
onde σ é a tensão residual, W é o deslocamento do pico e b é o coeficiente de proporcionalidade.

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para estimar tensões residuais no eletrólito das células combustíveis, uma vez que esse é composto por zircônia estabilizada com ítrio (YSZ), e estes possuem sinal Raman.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro confocal micro-Raman da Bruker, modelo Senterra, lotado no Complexo Multiusuário (C-LABMU/PROPESP) da UEPG. Para obtenção dos espectros foi utilizado um laser de comprimento de onda de 532 nm e potência de 20 mW. As medidas foram realizadas com lente objetiva de 100x com abertura de *pin-hole* 5 μm . Para amostra foram realizadas 5 medidas e 5 coadições.

Espectros foram obtidos do eletrólito em pó e nos eletrólitos em seção transversal entre o ânodo e a vitrocerâmica em 5 posições na camada do eletrólito como indicado na figura 3.6.6.2.1. As medidas do eletrólito em pó foram utilizadas como referência livre de tensão.

Figura 3.6.6.2.1. Seção transversal de uma SOFC mostrando as regiões onde foram coletados os espectros Raman para as medidas de tensão residual.



Fonte: a autora.

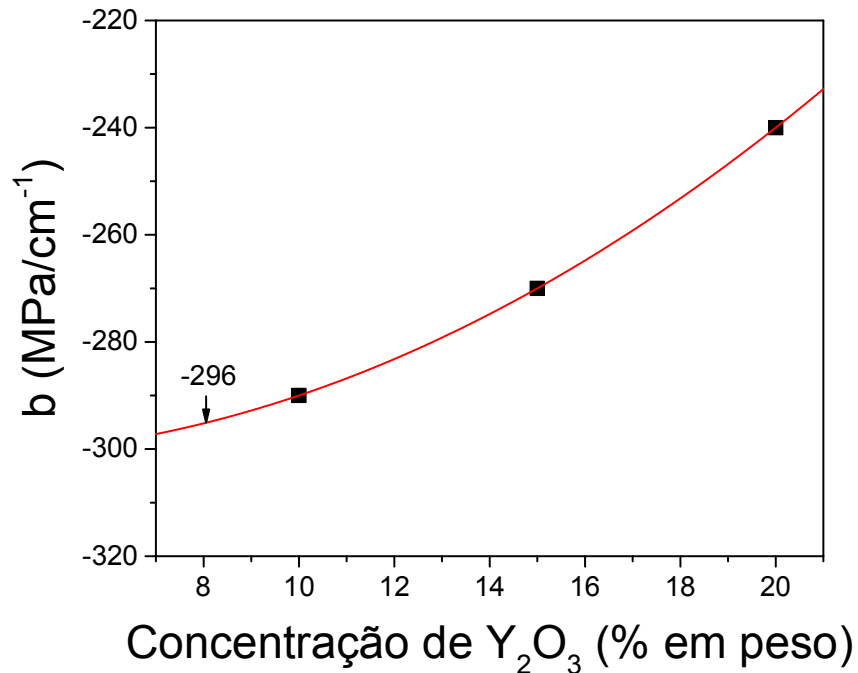
As varreduras foram realizadas de 400 cm^{-1} a 750 cm^{-1} . O espectro obtido foi ajustado com 4 picos com auxílio do software PeakFit® Viewer. O ajuste era realizado pela amplitude da curva usando o método residual com a função Pseudo-Voigt.

Para a medida da tensão, foi utilizado o pico localizado em 619 cm^{-1} devido a sua intensidade e por haver na literatura medidas de calibração da constante b para este pico [75]. Cai mediu o valor de b para amostras YSZ com diferentes concentrações de óxido de ítrio e seus resultados estão representados na figura 3.6.6.2.1. Os dados experimentais foram ajustados por um polinômio e o valor de b para a concentração de óxido de ítrio utilizada nesse trabalho (8% em peso) foi extrapolado, sendo igual a 296 MPa/cm^{-1} .

A constante b também foi confirmada por medidas de difração de raios X. A tensão residual no eletrólito de uma amostra composta do eletrólito depositado sobre ânodo foi medida por difração de raios X e por espectroscopia Raman. A varredura por difração de raios X foi realizado nos picos de difração no intervalo 2θ de $28,5^\circ$ a 119° com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 2s. O eletrólito em pó foi utilizado como padrão livre de tensão. Os espectros foram ajustados por refinamento Rietveld usando o software GSAS com interface EXPGUI [71,72]. A tensão biaxial calculada foi de -556 MPa , o que concordou muito bem com o valor de -539 MPa medida por

espectroscopia Raman na mesma amostra e utilizando a metodologia descrita anteriormente.

Figura 3.6.6.2.1: curva de ajuste do coeficiente B para 8% de óxido de ítrio.



Fonte: a autora.

3.6.6.3. TENSÃO RESIDUAL POR INDENTAÇÃO

Uma das poucas técnicas que permitem o cálculo de tensão residual em vidros é a de indentação proposta por Zeng e Rowcliffe [76] e modificada por Peitl e colaboradores [77]. Essa técnica consiste na análise de trincas formadas por indentações realizadas em regiões livres de tensão e regiões tensionadas.

Primeiramente, é necessário escolher uma carga de indentação que permita a formação de trincas radiais bem definidas na região livre de tensão evitando trincas severas ao redor da indentação. Uma vez selecionada a carga a ser utilizada devem ser feitas indentações na região livre de tensão, onde as trincas devem possuir o mesmo comprimento, e na região tensionada, onde a tensão faz com que as trincas possuam comprimentos diferentes. Quando o material está sob tensão trativa, as trincas se mostram de maior comprimento em comparação com a região livre de

tensão, e quando a tensão é compressiva as trincas possuem comprimento menor quando comparadas com as da região livre de tensões.

Para o caso da indentação Vickers os comprimentos das trincas radiais na região tensionada $2c_1$ ($2c_2$), foram medidos e comparados com os comprimentos das trincas $2c_0$ na região livre de tensão. O cálculo das tensões é realizado por meio das equações 1 e 2.

$$\sigma_r = K_c \frac{1-(c_0/c_1)^{3/2}}{\phi^* c_1^{3/2}} \quad (\text{tensão trativa}) \quad (3.6.6.3.1)$$

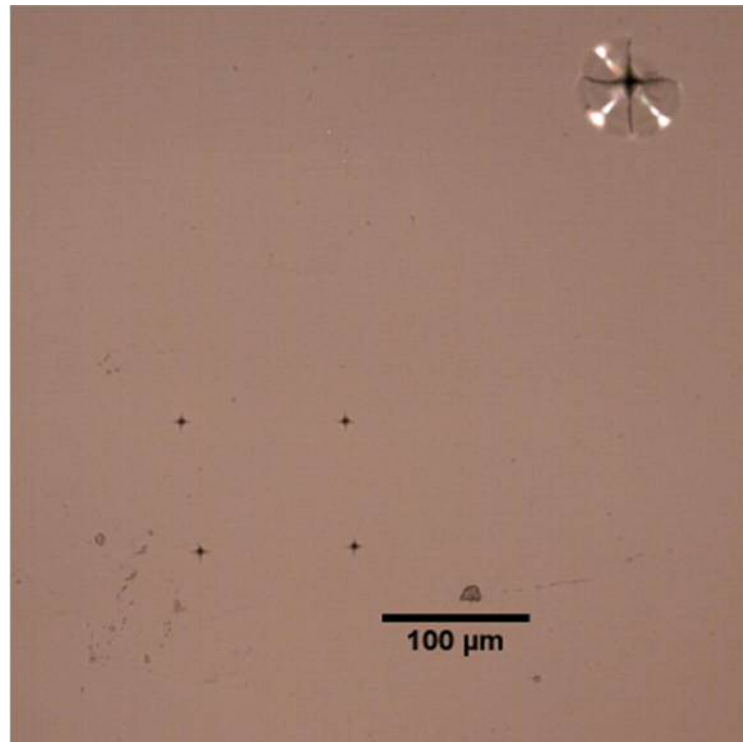
$$\sigma_r = -K_c \frac{1-(c_0/c_2)^{3/2}}{\phi^* c_2^{3/2}} \quad (\text{tensão compressiva}) \quad (3.6.6.3.2)$$

onde K_c é a tenacidade à fratura do vidro e ϕ^* é um fator da geometria da trinca dado por

$$\phi^* = \left(\frac{d}{c}\right) \left[1.243 - 0.099 \left(\frac{d}{c}\right)\right] \sqrt{\frac{\pi}{1 + 1.464 \left(\frac{d}{c}\right)^{1.65}}} \quad (3.6.6.3.3)$$

Para calcular o ϕ^* é preciso conhecer a profundidade d da trinca. Para isso foram feitas quatro indentações de 0,5 N e uma maior de 5N como indica a figura 3.6.6.3.1.

Figura 3.6.6.3.1: 4 indentações de 0.5N e uma indentação de 5N.



Fonte: a autora.

A geometria da ponta Vickers é conhecida, e tem-se que para uma indentação Vickers, $d_a = 2a/7$, onde d_a é a profundidade da indentação e $2a$ é a diagonal da indentação. A amostra foi polida em solução de CeO_2 e foram feitas imagens da indentação em intervalos de a cada minuto durante o polimento. Para medir a profundidade da trinca d_c , necessário para a determinação da constante ϕ^* , a amostra foi polida até que as trincas das indentações menores sumissem por completo, atingindo a profundidade d_c . Neste mesmo instante de polimento, a indentação maior ainda aparece e sua profundidade pode ser calculada pela medida das suas diagonais e da geometria da ponta. Neste ponto a profundidade da indentação maior corresponde à profundidade da trinca das indentações menores. Através das fotografias foi possível calcular também a taxa de polimento da superfície da amostra.

3.6.7. AUTO CURA

Devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes da célula, tensões podem ser geradas nos selantes produzindo trincas durante o funcionamento da célula. Uma possível solução é a produção de selantes com uma quantidade de vidro residual suficiente para fluir na temperatura de operação da célula para fechar as trincas sem comprometer a estrutura e as outras propriedades do material. Esse processo é chamado de auto cura.

Para esse ensaio foram selecionadas amostras de cada uma das composições tratadas por 100h a 750°C. As amostras tratadas por 24h possuíam muito vidro residual e as tratadas por 800h eram muito cristalizadas, com quase nenhum vidro residual e, portanto, sem capacidade de produzir auto cura das trincas.

Primeiramente, foi realizado um teste de indentação em todas as composições para definir qual a carga mínima capaz de produzir trincas em todas as composições. A carga escolhida foi de 20N.

Para o teste de auto cura, foram realizadas 3 indentações Vickers de carga 20N e logo após foram feitas imagens de cada uma das indentações em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente à 750°C por 10h. Após, novas imagens das indentações feitas e pode-se observar se houve o processo de autocura da amostra.

4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS COM BÁRIO

Neste capítulo estão apresentados os resultados dos ensaios de difração de raios X utilizando radiação síncrotron, dureza, modulo de elasticidade e tenacidade à fratura nas vitrocerâmicas com Ba. Também são apresentadas as medidas de tensões residuais por difração de raios X, por indentação e por espectroscopia Raman nas uniões.

4.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta sessão são descritas as amostras de 7,5B(Ba) com diferentes tratamentos térmicos, os eletrólitos e os aços utilizados neste trabalho. A tabela 4.1.1 mostra a relação das amostras testadas e suas siglas para melhor compreensão dos resultados.

Tabela 4.1.1: Amostras estudadas e suas descrições.

(continua)

Amostra	Descrição	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Ciclo Térmico*
ECP	Eletrólito em pó calcinado	-	-	Não
EH	Eletrólito sobre ânodo posicionado na horizontal	-	-	Não
EV	Eletrólito sobre ânodo posicionado na transversal	-	-	Não
Vidro (Ba)	Vidro de bário	-	-	Não
V800100Ba	Vitrocêrâmica de bário	800	100	Não
V800100BaC	Vitrocêrâmica de bário	800	100	Sim
V85010Ba	Vitrocêrâmica de bário	850	10	Não
V85010BaC	Vitrocêrâmica de bário	850	10	Sim
Crofer22APU	Aço Crofer22APU	-	-	Não
HL	Ânodo	-	-	Não
U22APU85010Ba	União do aço Crofer22APU, da vitrocerâmicas de Ba e do anodo	850	10	Não
U22APU85010BaC	União do aço Crofer22APU, da vitrocerâmica de Ba e do anodo	850	10	Sim
U22H85010Ba	União do aço Crofer22H, da vitrocerâmica de Ba e do anodo	850	10	Não
U22H85010BaC	União do aço Crofer22H, da vitrocerâmica de Ba e do anodo	850	10	Sim

LV22APUBa	Vidro de bário e aço Crofer22APU unidos por lasing medido atrás do aço	-	-	Não
LV22APUBaCS	Vidro de bário e aço Crofer22APU unidos por lasing medido na seção transversal	-	-	Não
LV22APU800100	Vidro de bário e aço Crofer22APU unidos por lasing medido na seção transversal	800	100	Não
LV22APU800100C	Vidro de bário e aço Crofer22APU unidos por lasing medido na seção transversal	800	100	Sim

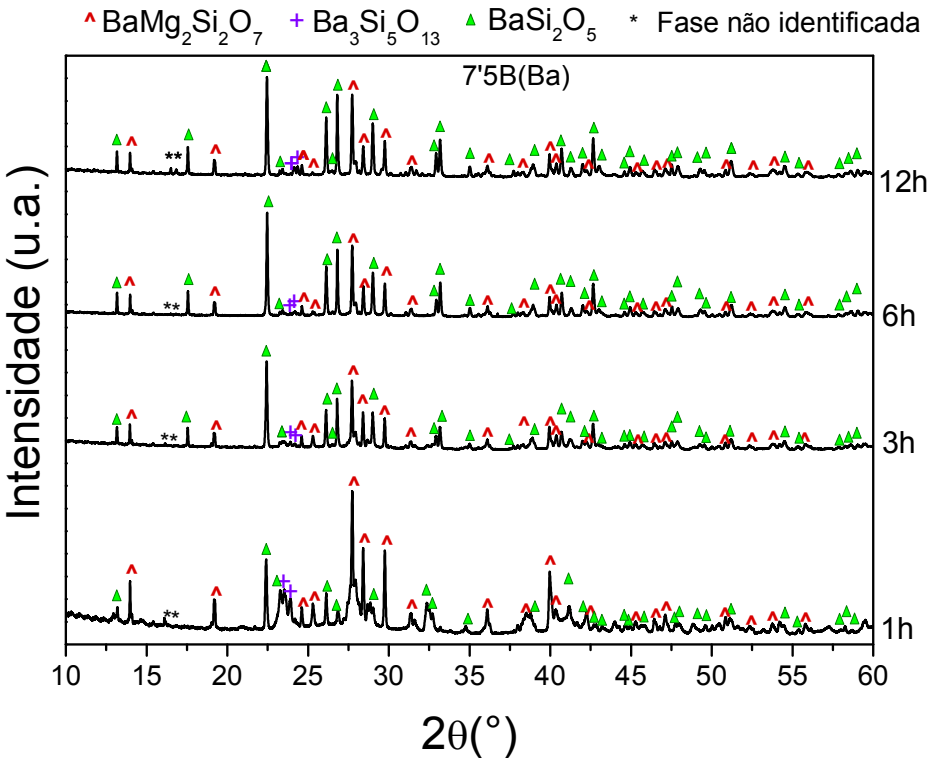
*50 ciclos de tratamento térmico demonstrado na Fig. 4.4.3.

4.2. ANÁLISE POR DRX

A fig. 4.2.1 apresenta os difratogramas da amostra 7.5B(Ba) sinterizada termicamente a 800°C por diferentes intervalos de tempo, de 1h até 12h.

Essas medidas foram realizadas na linha XPD do LNLS utilizando a radiação com comprimento de onda de 1.551Å.

Figura 4.2.1: Difratograma de raios X da amostra 7,5B(Ba) tratada a 800°C por 1h, 3h, 6h e 12h e com a indicação das fases cristalizadas.

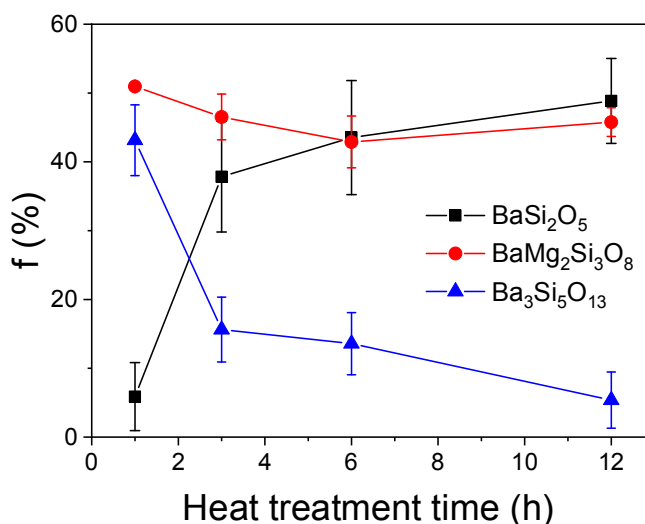


Fonte: a autora.

Com o tempo de tratamento térmico de 1h, já se observa a cristalização da amostra. São observadas as fases $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ e BaSi_2O_5 conforme comparação com as fichas JCPDS 10-44, 12-0547 e 25-73, respectivamente, e confirmadas por refinamento Rietveld. Aparece também uma fase residual não identificada. Já para a amostra tratada termicamente por 3h, observa-se um aumento da presença da fase BaSi_2O_5 , evidenciado pela variação na altura relativa dos picos. Para os difratogramas das amostras tratadas por 6h e 12h, o aumento da concentração da fase BaSi_2O_5 com o tempo de tratamento térmico continua. Também se observa que as intensidades dos picos das fases $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e BaSi_2O_5 aumentam continuamente com o tempo de tratamento térmico em relação às intensidades dos picos da fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$. Este fato indica que possivelmente a fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ cristaliza no início do tratamento térmico já com o tempo de 1h e sua concentração permanece constante ou diminui. Já as fases $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e BaSi_2O_5 cristalizam continuamente durante tempos maiores de tratamento térmico. A concentração da fase residual é pequena. O vidro inicialmente possuía uma concentração de 10% (em mol%) de B_2O_3 . Como as fases identificadas com tempos menores de tratamento térmico não possuem B em sua composição, ele deve estar presente majoritariamente no vidro com tempos curtos de tratamento térmico. Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico, as fases cristalizadas identificadas também não possuem a presença de B.

A figura 4.2.2 apresenta a porcentagem de fração volumétrica relativa entre as fases BaSi_2O_5 , $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ com o tempo de tratamento térmico determinada por refinamento Rietveld. Uma vez que no início dos tratamentos térmicos ainda há vidro residual não se pode calcular a fração cristalina absoluta das fases. Foi observado por Lopez [4] que a quantidade de vidro residual é de 26% em peso para o tratamento térmico em 800°C por 24h.

Figura 4.2.2: Porcentagem de fração volumétrica relativa (f) entre as fases BaSi_2O_5 , $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ com o tempo de tratamento térmico.



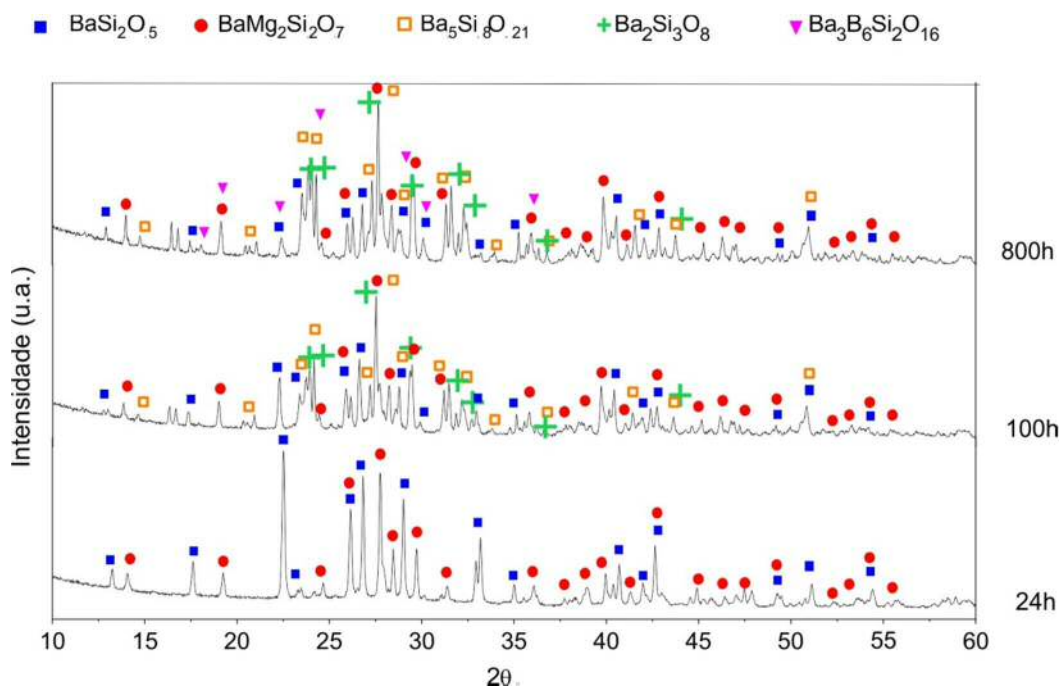
Fonte: a autora.

A partir da figura 4.2.2 é possível observar o crescimento da fase BaSi_2O_5 , chegando a compor ~49% do total das fases cristalizadas após 12 horas de tratamento térmico. A fase $\text{BaMg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ permanece praticamente constante compondo ~46% após 12h de tratamento térmico. Já a fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ diminui em relação às outras duas fases, de ~40% após a primeira hora de tratamento a ~5% no fim do tratamento térmico de 12h.

Análises de difração de raios X para amostras tratadas a por 24h, 100h e 800h a 800°C foram realizadas por López [4] e são mostradas na fig. 4.2.3. A tabela 4.2.1 apresenta as fases encontradas para cada tempo de tratamento. Através do estudo conjunto de difração de raios X em alta temperatura e em amostras tratadas termicamente em 800°C por 24h até 1500h, a cinética de cristalização foi estudada [4]. Em 750°C surge a fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$. Em 800°C e 24h de tratamento térmico, se obtém a fase BaSi_2O_5 como majoritária e também a fase $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Com 100h de tratamento térmico, se observam as fases $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ e $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ devido ao empobrecimento da fase vítrea residual em SiO_2 . Com o aumento de tratamento térmico, observa-se um aumento das fases $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ e $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ e uma diminuição

da fase BaSi_2O_5 . A concentração das fases não se altera após tratamentos térmicos maiores que 800h. Os resultados desse trabalho estão de acordo com os resultados descritos no parágrafo anterior. Observa-se a predominância das fases BaSi_2O_5 e $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ com o aumento do tratamento térmico. A fase $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ é observada somente no início do tratamento térmico. Embora no tempo de 12 h, as suas concentrações sejam iguais, a tendência do aumento da fase BaSi_2O_5 é observada. Isso está de acordo com a observação por Lopes da predominância dessa fase em amostras tratadas por 24h.

Figura 4.2.3 Difratoograma de raios X da amostra 7,5B(Ba) tratada a 800°C por 24h, 100h, e 300h e com a indicação das fases cristalizadas.



Fonte : retirado de [4].

Tabela 4.2.1: Fases cristalinas em amostras 7,5B(Ba) tratadas em 800°C por 24h, 100h e 800h.

Tratamento térmico	Fases cristalinas
800°C-24h	BaSi_2O_5 $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
800°C-100h	BaSi_2O_5 $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

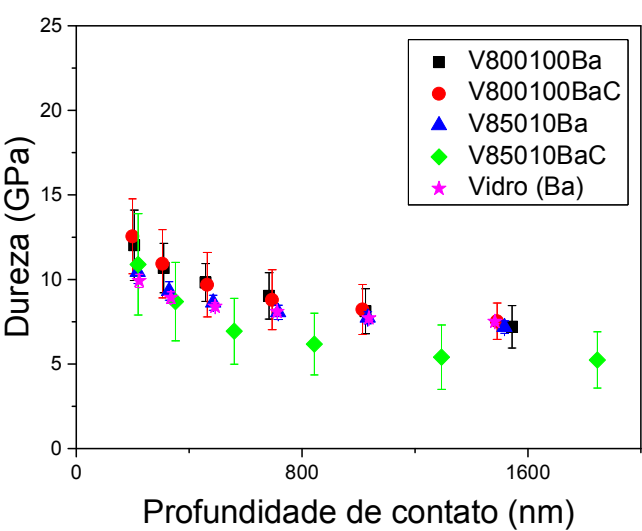
	$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
800°C-800h	BaSi_2O_5 $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$

Fonte: [4]

4.3. DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Foram realizados ensaios de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) nas amostras **Vidro (Ba)**, **V800100Ba**, **V800100BaC**, **V85010Ba** e **V85010BaC** e que estão descritas na tabela 4.1.1. As figuras 4.3.1 e 4.3.1 mostram respectivamente os resultados de H e E medidos em função da profundidade de contato.

Figura 4.3.1: Gráfico de dureza pela profundidade de contato.

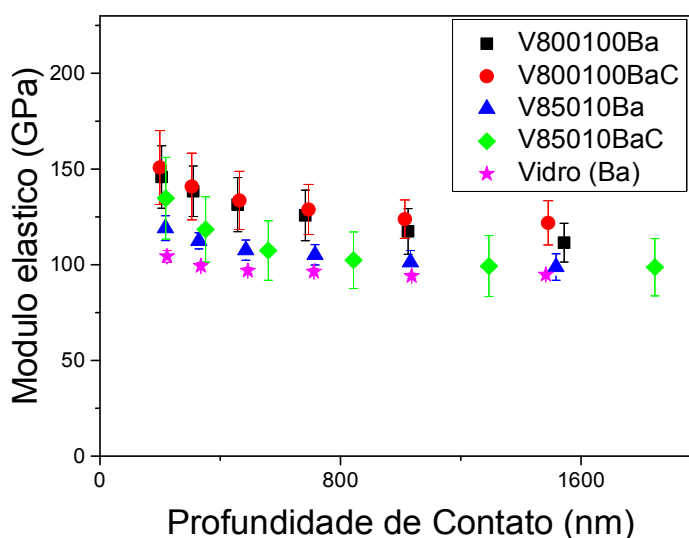


Fonte: a autora.

A dureza da amostra **Vidro (Ba)**, que é o vidro da composição 7,5B(Ba), foi usado como referência para comparação. A composição 7,5B(Ba) passou por

distintos tratamentos térmicos. Após 100h de tratamento térmico em 800°C foi obtida a amostra **V800100Ba**. Seu valor de dureza permanece inalterado quando comparado com o vidro, em torno de 7,5 GPa. Após 100h de tratamento térmico em 800°C e 50 ciclos de tratamento térmico, descrito na fig. 3.4.3 do capítulo 3, o valor de dureza da amostra **V800100BaC** permanece o mesmo. Aumentando a temperatura de tratamento térmico para 850°C por 10h, a dureza da amostra **V85010Ba** também não varia. Já a realização dos ciclos de tratamento térmico (amostra **V85010BaC**), causa uma redução considerável quando comparado com o vidro inicial, para 5 GPa. A redução é de 33% quando comparado ao vidro 7,5B(Ba). Possivelmente isso se deve ao efeito da porosidade na estrutura do material.

Figura 4.3.2: Gráfico de módulo de elasticidade pela profundidade de contato.



Fonte: a autora.

Também para o módulo elástico, o **Vidro (Ba)** foi usado como referência. O seu módulo elástico é de 94,8 GPa. A amostra **V800100Ba** apresenta módulo elástico de 110 GPa, sendo 10% maior que o do vidro. Os ciclos de tratamento térmico não alteram consideravelmente o valor de E. As amostras **V85010Ba** e **V85010BaC** apresentam os valores de E de 100 GPa, sendo os mesmos que o do vidro e ligeiramente inferiores que o E das amostras V800100Ba e V800100BaC.

A Tabela 4.3.1 apresenta os resultados de H e E para cada uma das amostras ensaiadas, obtidos na maior profundidade de contato.

Tabela 4.3.1: Dureza e módulo de elasticidade obtidas por indentação instrumentada, medidas na maior profundidade de contato.

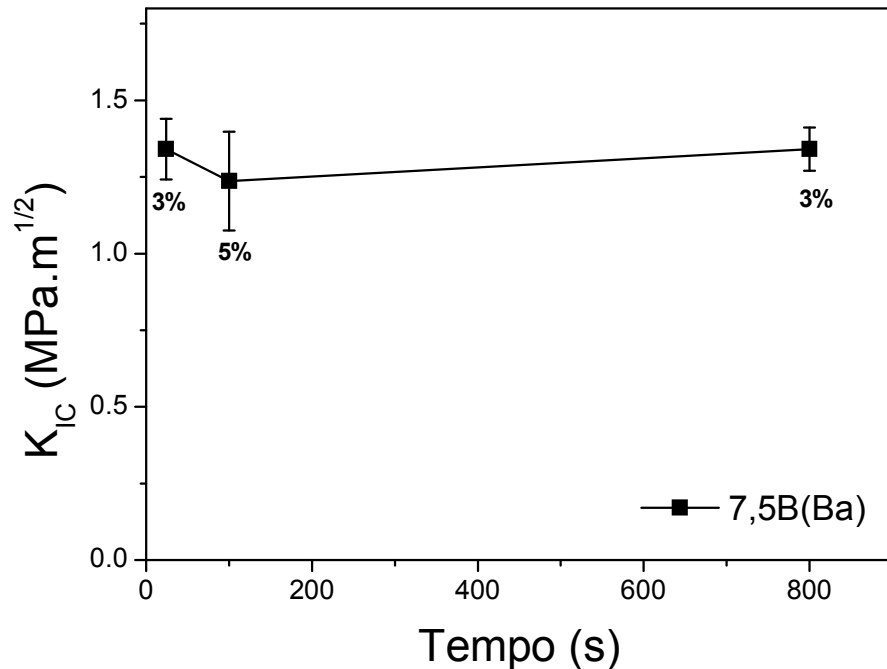
Amostra	E (GPa)	H (GPa)
V800100Ba	110 ± 10	7 ± 1
V800100BaC	120 ± 10	7 ± 1
V85010Ba	99 ± 7	$7,2 \pm 0,4$
V85010BaC	100 ± 20	5 ± 2
Vidro (Ba)	$94,8 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,1$

Nota-se que aparentemente os ciclos de tratamento em 800°C não afetam a dureza do material. Já os ciclos de tratamento térmico em 850°C causam uma redução considerável na dureza. O módulo elástico sofre um pequeno aumento com os tratamentos térmicos em 800°C e permanecem inalterados após tratamentos térmicos em 850°C. O valor de dureza encontrado para o vidro 7.5B(Ba) é ligeiramente superior ao valor obtido na referência [4] de 88 GPa.

4.4. TENACIDADE À FRATURA

As medidas de tenacidade à fratura foram realizadas utilizando o método SEVNB descrito na seção 3.6.4.4 em amostras da composição 7,5B(Ba) tratadas termicamente por 24h, 100h, e 800h em 800°C. A fig. 4.4.1 apresenta os resultados de tenacidade à fratura.

Figura 4.4.1: Tenacidade à fratura em função do tempo para amostras tratadas termicamente por 24h, 100h e 800h em 800°C. A porosidade das amostras é indicada no gráfico.



Fonte: a autora

Os valores de tenacidade à fratura K_{IC} obtidos foram de aproximadamente $1,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para as amostras de 7,5B(Ba) tratadas em 800°C por 24h, 100h e 800h. Como observado, os valores de K_{IC} não variaram com o tempo de tratamento térmico. Isso pode ser explicado pelo fato de que a composição 7.5B(Ba) cristaliza com facilidade. Portanto, com curtos tempos de tratamento térmico o material já apresenta o mesmo valor de K_{IC} das amostras tratadas por tempos mais longos.

Esse é um bom resultado quando comparado com valores de tenacidade à fratura de outras composições utilizadas como selantes em células combustíveis de óxido sólido [78–81]. É esperado que o valor da tenacidade à fratura aumente com a fração cristalina no material [artigo Ivan] o que foi observado para essas composições.

Não existem muitos estudos de tenacidade à fratura de selantes vitrocerâmicos para SOFC na literatura. Malzbender (2012) [78] mediu a tenacidade à fratura por indentação (K_c) em uma vitrocerâmica da composição BaO-CaO-SiO₂ com pequenas adições de Al₂O₃, B₃O₃, V₂O₅ e ZnO, unida entre dois aços. A técnica consiste em medir o comprimento das trincas radiais da indentação e utilizar as

equações descritas na referência [82–84]. O valor de K_{IC} foi de $1,0 \pm 0,2 \text{ MPa}^{0.5}$, obtido através uma indentação realizada no meio do selante. O valor concorda com os limites de incerteza do valor determinado para barras sinterizadas que foi de $0,9, \pm 0,2 \text{ MPa}^{0.5}$ medidos em um trabalho anterior[85].

Em uma publicação de 2012, Heydari et al. mediram o K_{IC} por SENB [79] em vitrocerâmicas da composição $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e com adição de 10%, 15% e 20% em volume de nanopartículas de ZrO_2 . Suas amostras foram tratadas por 1h, 10h, 30h e 50h em 800°C . Eles concluíram que os valores de K_{IC} aumentaram com o tempo de tratamento para todas as composições exceto para a de 20% de ZrO_2 . Os valores de K_{IC} para a composição sem ZrO_2 e com a adição de 15% de ZrO_2 foram de $0,13 \pm 0,86 \text{ MPa}^{0.5}$ e $0,21 \pm 1,34 \text{ MPa}^{0.5}$ respectivamente. Em um trabalho posterior [80] utilizando o mesmo ensaio, a vitrocerâmica com composição $\text{CaO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi tratada termicamente por 1h, 10h, 30h e 50h de tratamento térmico em 700°C . Eles concluíram que K_{IC} aumentou com o tempo de cristalização sendo que o valor de K_{IC} medido para a composição tratada por 50h foi de $1,61 \pm 0,13 \text{ MPa}^{0.5}$, também aumentando com o tempo de tratamento térmico devido à cristalização.

Abdoli et al. (2014)[81] mediram K_C através do comprimento das trincas radiais e usando o método da medida da abertura de trinca (K_{tip}). para as composições $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ com adições de La_2O_3 ou Y_2O_3 . Os resultados para K_C foram de $0,7 \pm 0,1 \text{ MPa}^{0.5}$ e $0,64 \pm 0,05 \text{ MPa}^{0.5}$ para as composições com La_2O_3 e Y_2O_3 , respectivamente. Os resultados de K_{tip} foram de $0,67 \pm 0,06 \text{ MPa}^{0.5}$ e $0,54 \pm 0,03 \text{ MPa}^{0.5}$ para as composições com La_2O_3 e Y_2O_3 , respectivamente. Os autores concluíram que a composição com La_2O_3 obteve resultados melhores devido ao aumento da cristalização.

Dos estudos mais recentes, a princípio, apenas os de heydari et al. podem ser comparados aos testes realizados neste trabalho, pois nestes são utilizadas técnicas da ASTM para medidas de tenacidade à fratura. Na referência [79] os valores de K_{IC} são muito baixos e os valores de incerteza são muito altos (maiores que das medidas). Já na referência [80], as medidas de K_{IC} foram mais próximas do resultado obtido neste trabalho e com incerteza menor.

Nos outros trabalhos a tenacidade à fratura foi calculada pelos métodos de abertura de trinca e comprimento de trinca. Esses métodos não são comparáveis com as outras técnicas.

Medidas de K_{tip} também foram realizadas por nosso grupo de pesquisa [86] usando o método de abertura de trinca. As medidas foram realizadas nas composições do sistema SrO/BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ tratadas por 24h, 100h e 800h em 800°C para composições com Ba e em 750°C para composições com Sr. As cargas utilizadas foram de 10N ou 30N, dependendo da amostra. K_{tip} foi avaliada utilizando o método descrito no trabalho de Deubener [87]:

$$u(r) = \left(\frac{8K_{tip}}{\pi E'} \right) x^{1/2} + B_1 x^{3/2} + B_2 x^{5/2} + \dots \quad (4.3.1)$$

onde $u(r)$ é o deslocamento por abertura de trinca, r é a coordenada da trinca, $E' = E/(1 - \nu^2)$, E é o módulo elástico, ν é o coeficiente de Poisson, x é a distância da ponta da trinca, e B_1 e B_2 são coeficientes de intensidade de tensão de ordem maior.

A abertura das trincas foi medida perpendicularmente à sua direção de propagação. Os resultados foram comparados com medidas de K_{IC} obtidas pela técnica SEVNB. Para vitrocerâmicas de Ba, K_{IC} é constante para todos os tempos de tratamento e seu valor é de aproximadamente 1,4 MPa.m^{1/2}.

A tenacidade calculada através da abertura da trinca (K_{tip}) para amostras de Ba apresentam valores menores que os de K_{IC} para tratamentos de 24 e 100h. Para a amostra tratada por 800h, K_{IC} é menor que K_{tip} . Para as amostras de Sr K_{tip} das amostras tratadas por 24h e 800h é maior que K_{IC} . Destaca-se que para amostras de Sr ocorre uma grande dispersão nos valores de K_{tip} , pela dificuldade de realizar indentações que produzam trincas.

A partir desses resultados concluiu-se que as medidas de K_{tip} não são iguais aos valores tenacidade à fratura (K_{IC}) para as mesmas amostras, porém seus valores apresentam a mesma tendência do aumento de K_{IC} com o tempo de tratamento térmico.

4.5. TENSÕES RESIDUAIS

4.5.1 TENSÃO RESIDUAL POR INDENTAÇÃO

A Figura 4.5.1.1 (a) mostra uma indentação afastada da interface entre o vidro e o aço, e pode-se perceber que suas trincas possuem o mesmo tamanho, ou seja, é uma região livre de tensão. Uma vez que a indentação se aproxima da interface, nota-se que o comprimento das trincas varia (Fig 4.5.1.2 (b)), sendo que a trinca na direção perpendicular à interface possui comprimento menor. Isso indica a existência de tensões compressivas na direção paralela à interface vidro/aço.

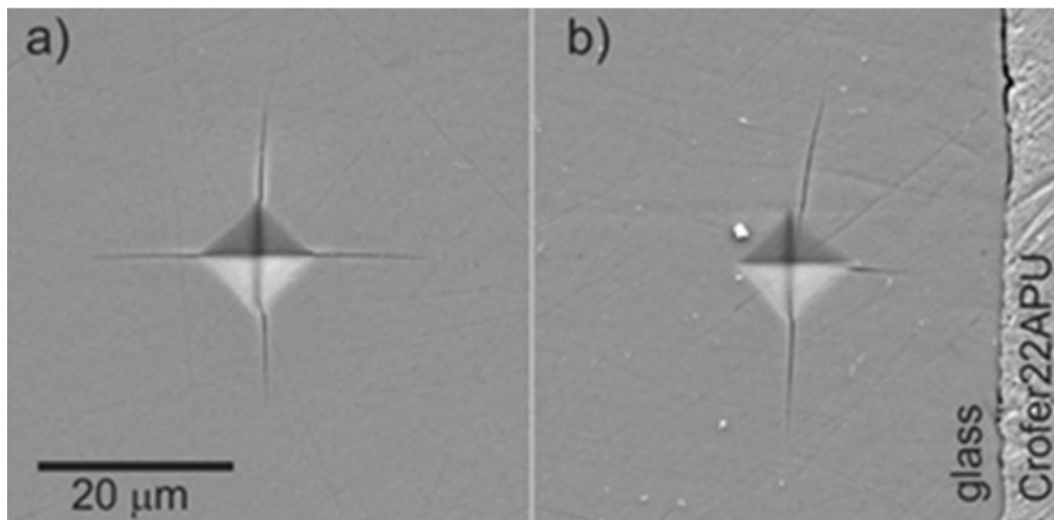


Figura 4.5.1.1: Microscopia eletrônica de varredura das indentações Vickers de 0.5N no vidro (a) longe de e (b) próximo da interface vidro/Crofer22APU da amostra de vidro unida ao aço por lasing.

Para a medida da taxa de polimento do vidro em solução de CeO_2 , foram realizadas 4 indentações Vickers com carga de 0,5N e uma indentação com carga de 5 N no vidro conforme descrito na seção 3.6.6.2. A taxa de remoção do vidro foi de 0,36 $\mu\text{m}/\text{min}$ e a profundidade da trinca medida foi de 1,1 μm . Como o valor do comprimento da trinca radial foi de $\sim 13,03 \mu\text{m}$, o valor da constante Φ^* obtido utilizando a equação 3.6.6.3.1 foi de 0,18. A tabela 4.1.6.1 apresenta os valores dos tamanhos das trincas e as tensões residuais medidas por indentação calculadas através das equações 3.6.6.3.1 e 3.6.6.3.2.

Tabela 4.5.1.1: Tensão residual por indentação.

Direção	c₀ (μm)	c₁ (μm)	σ (MPa)
Paralela com a interface	14,74	14,75	-290±40 (compressiva)
Perpendicular com a interface	14,74	13,03	-4±40

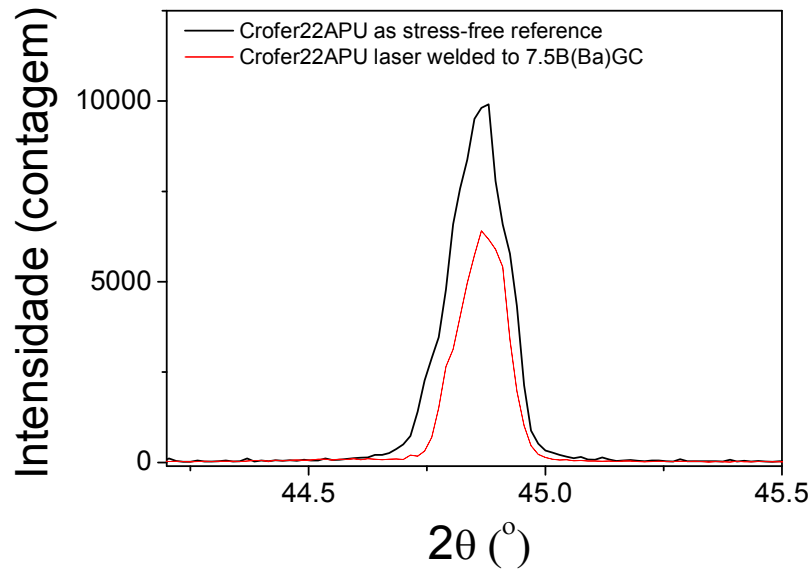
Fonte: a autora.

As tensões residuais na amostra de união do vidro com o aço por laser sem nenhum tratamento térmico foram compressivas. Tensões compressivas são boas para esses selantes, uma vez que elas agem para fechar a trinca o que é bom para a hermeticidade do selante.

4.5.2 TENSÃO RESIDUAL POR DRX

No processo de união por fusão a laser surgem tensões entre o vidro e o aço durante o resfriamento devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos dois materiais. A Figura 4.1.8.1 apresenta o deslocamento da posição do pico na amostra do Crofer22APU unida a um vidro por lasing em relação a uma amostra livre de tensão.

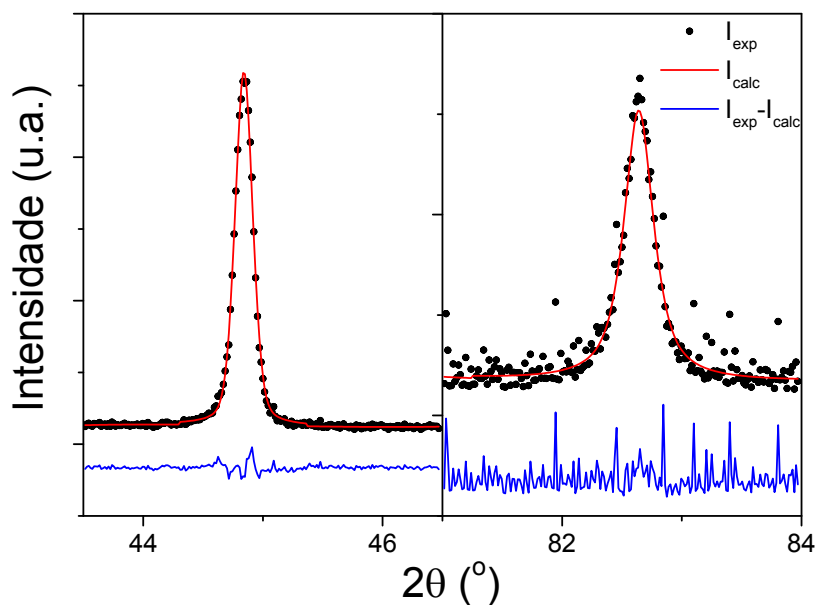
Figura 4.1.8.1: Deslocamento de pico devido a tensões residuais por XRD realizadas na parte de trás do aço Crofer22APU unido ao vidro por lasing.



Fonte: a autora.

O deslocamento do pico está relacionado às tensões residuais que surgem do processo de fusão por laser assim como as diferenças dos coeficientes de expansão térmica durante o resfriamento da união vidro/aço após a sinterização por laser. O ajuste dos picos foi realizado utilizando o refinamento Rietveld. A figura 4.1.8.2 mostra o ajuste por refinamento Rietveld dos picos de difração (110) e (211) do aço Crofer22APU.

Figura 4.1.8.2: Ajuste dos picos de difração (a) (110) e (b) (211) da amostra Crofer22APU unida por laser com a vitrocerâmica de Ba sem tratamentos térmicos posteriores por meio de refinamento Rietveld. No gráfico, I_{exp} é a intensidade dos pontos experimentais, I_{calc} é a intensidade calculada pelo refinamento Rietveld, e $I_{exp}-I_{calc}$ é o resíduo.



Fonte: a autora.

Os parâmetros de rede da célula unitária do Fe, deformações e tensões residuais medidas são apresentadas na tabela 5.1.8.1.

Tabela 4.1.8.1: Parâmetros de rede do Fe, deformações e tensões residuais.

Amostras	Parâmetro de rede(Å)	$\epsilon(10^{-3})$	σ (MPa)
Crofer22APU	2.87459(5)	0	0
LV22APUBa	2.87263(3)	-0.68	249
LV22APUBaCS (cross section)	2.87793(9)	1.16	355
LV22APU800100	2.8775(1)	1.007	317
LV22APU800100C	2.87650(6)	0.667	210

Desvios padrão: 4×10^{-5} para ϵ e 10 MPa para σ .

Fonte: a autora.

As tensões no aço depois do processo de fusão por laser são tratativas com valores entre 250-370 MPa. As tensões medidas transversalmente na amostra LV22APUBaCS são maiores que as tensões medidas na seção posterior. Na verdade, a tensão calculada na seção posterior é um limite inferior para a tensão. A equação 3.6.6.1.1, que foi utilizada para estimar a deformação da seção posterior, assume um estado biaxial de tensões iguais. Entretanto, a amostra tem formato de lâmina. Foi observado em uniões por fusão a laser que a componente de tensão na direção ao longo da solda é maior que na direção transversal [88]. A consequência de uma tensão transversal decrescente para uma certa deformação é uma tensão maior ao longo da direção da solda calculada usando a equação 3.6.6.1.5.

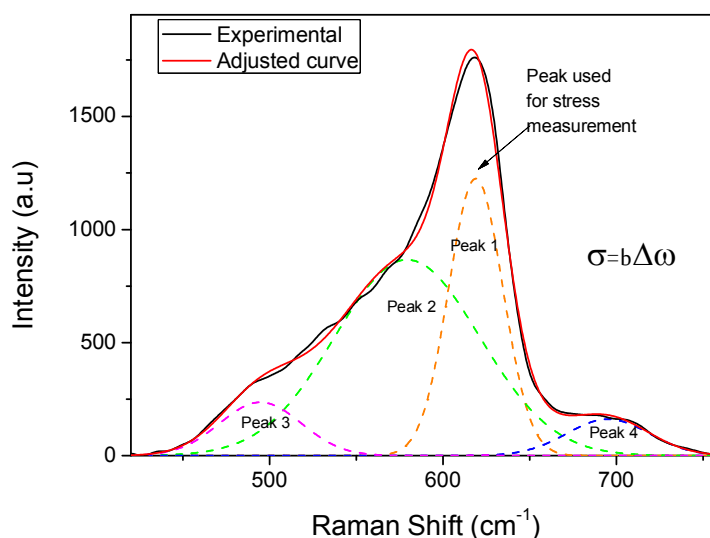
Após o tratamento térmico de 100h em 800°C, a tensão residual reduz de 370 MPa para 320 MPa. A ciclagem térmica reduz a tensão ainda mais para 210 MPa. O decréscimo da tensão residual é devido à relaxação térmica da tensão no aço e ao leve aumento na expansão térmica da vitrocerâmica com a cristalização. As medidas dos níveis de tensão residuais são próximas das tensões de escoamento plástico do aço Crofer22APU em temperatura ambiente, dependendo da quantidade de deformação plástica [89]. Isso indica que as tensões residuais são limitadas pelo valor da tensão de escoamento plástico do aço devido à sua deformação plástica. Os tratamentos térmicos prolongados e os ciclos térmicos são capazes de reduzir o nível da tensão residual.

A magnitude das tensões residuais no aço Crofer 22APU é corroborada por resultados apresentados na literatura. Kin et al. [90] utilizaram análise de elementos finitos para caracterizar as tensões residuais térmicas em uma SOFC consistindo de ânodo, eletrólito, cátodo, selante vitrocerâmico e interconector de aço Crofer22APU em vários estágios de operação de 800°C até a temperatura ambiente. Eles calcularam tensões tratativas de 320 MPa no interconector de aço Crofer22APU, e como observado, as tensões tratativas excederam as tensões de escoamento em temperatura ambiente.

4.5.3 TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A análise do espectro Raman foi realizada pela deconvolução através do ajuste de 4 picos com a função Pseudo-Voigt como mostra a figura 4.5.3.1. O pico Raman mais intenso em 618 cm^{-1} foi o utilizado para as medidas de tensão residual.

Figura: 4.5.3.1: Ajuste de picos utilizado para analisar as curvas de espectroscopia Raman.



Fonte: a autora.

A Tabela 4.5.3.1 mostra as medidas de tensão residual que foram obtidas a partir do deslocamento do pico principal localizado em 618 cm^{-1} . Para o cálculo da tensão residual por espectroscopia Raman foi utilizada a equação 4.6.6.2.1. A amostra ECP em pó foi utilizada como padrão livre de tensão.

Tabela 4.5.3.1: Tensões residuais a partir de espectroscopia Raman.

Amostra	Posição do pico (cm^{-1})	Deslocamento do pico (cm^{-1})	Tensão por Raman (MPa)
ECP	618 ± 0.2	0	0
EH	619.5 ± 0.4	1.5 ± 0.4	-460 ± 90
EV	619.5 ± 0.2	1.6 ± 0.3	-490 ± 90
U22H85010Ba	618.5 ± 0.2	0.4 ± 0.5	-150 ± 40
U22H85010BaC	618.7 ± 01	0.5 ± 0.3	-180 ± 50
U22APU85010Ba	619.0 ± 0.3	0.9 ± 0.5	-270 ± 90
U22APU85010BaC	618.6 ± 0.3	0.4 ± 0.5	-170 ± 70

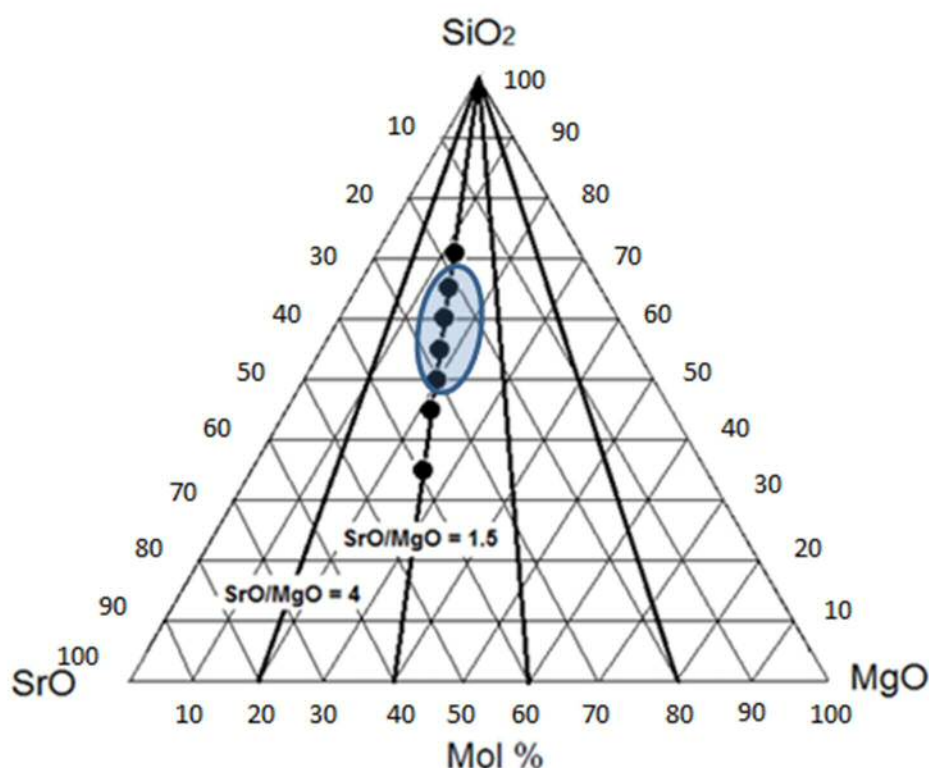
Observa-se que as medidas horizontal e vertical no eletrólito são aproximadamente iguais (amostras EH e EV), indicando que a medida pode ser realizada na posição mais conveniente. Observa-se que o valor de tensão no eletrólito é maior quando medido na meia célula sozinha do que quando a medida é realizada nas uniões com as vitrocerâmicas. Para todas as uniões, os resultados de tensão residual foram similares considerando os limites de incerteza e apresentaram tensão compressiva. Uma vez que a tensão compressiva age no sentido de fechar a trinca, tem-se que esse é um bom resultado para um selante pois se houver alguma trinca no material a tensão vai evitar que a trinca já presente se propague com facilidade.

5. SELEÇÃO DE COMPOSIÇÕES

Um dos objetivos desse estudo foi o de explorar novas composições a partir das composições desenvolvidas em [4]. Observou-se que o vidro 10B(Sr) caracteriza-se como um bom selante para células combustíveis de óxido sólido e as suas propriedades mecânicas serão descritas no capítulo 7. Portanto, outras composições do mesmo sistema SrO-MgO-SiO₂ foram investigadas mantendo a razão SrO/MgO constante e igual a 1,5 e variando a concentração de SiO₂ de 45 até 70% em mol. Também foram preparadas amostras de 10B(Sr) com adição de 5% e 10% em mol de Al₂O₃ a fim de investigar as suas propriedades mecânicas. Outra possibilidade investigada de melhorar as propriedades mecânicas da composição 10B(Sr) foi a adição de 15% em peso de fibras ZrO₂. A seguir será apresentado o processo de preparação e caracterização, os resultados obtidos e a seleção das composições que mais tarde foram utilizadas para os ensaios mecânicos.

O diagrama ternário do sistema SrO-MgO-SiO₂ indicado na Figura 5.1 mostra a linha de composição onde a razão SrO/MgO permanece constante enquanto a concentração de SiO₂ é alterada.

Figura 5.1: Diagrama ternário do sistema SrO-MgO-SiO₂. Os círculos pretos indicam as composições preparadas enquanto a área em azul indica onde ocorreu formação vítrea.



Fonte: a autora.

Os círculos pretos na Figura 6.1 representam as composições preparadas e a região azul são as composições onde ocorreu formação vítrea. As composições que não apresentaram formação vítrea foram descartadas e as que formaram vidro foram selecionadas para caracterização. A nomenclatura dos vidros segue a forma genérica MgN-%SiO₂(Sr), onde N=SrO/MgO e %SiO₂ representa a porcentagem molar de sílica. Assim, as amostras caracterizadas foram: Mg1.5-65(Sr), Mg1.5-60(Sr), Mg1.5-55(Sr) e Mg1.5-50(Sr), representadas na Tabela 6.1:

Tabela 5.1: Composições com formação vítrea do sistema SrO-MgO-SiO₂ com SrO/MgO=1.5.

Vidro	Composição (%molar)		
	SiO ₂	BaO	MgO
Mg1.5-65(Sr)	65	21	14
Mg1.5-60 (Sr)	60	24	16
Mg1.5-55(Sr)	55	27	18
Mg1.5-50(Sr)	50	30	20

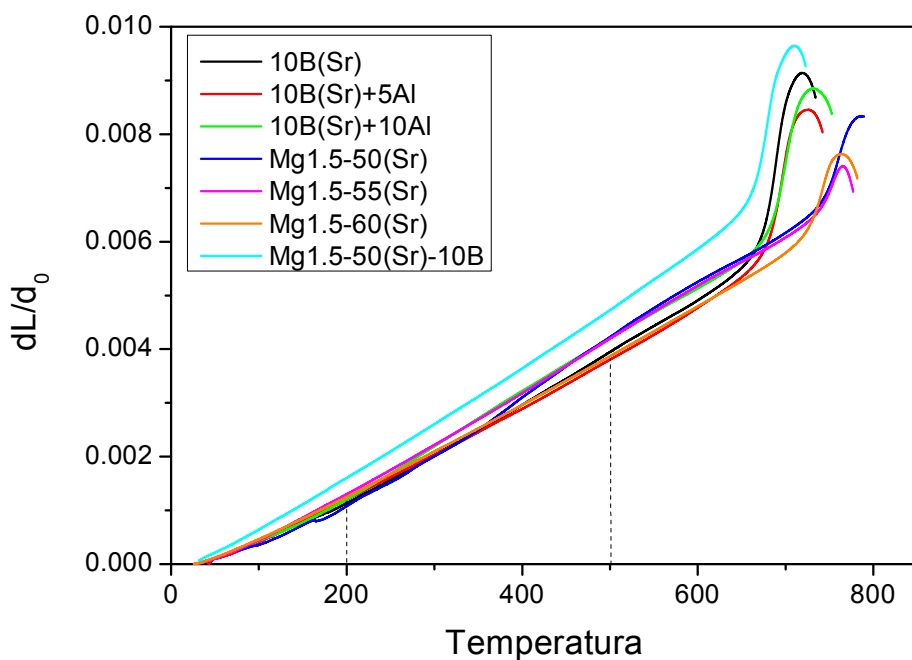
Fonte: a autora.

5.1. PROPRIEDADES DILATOMÉTRICAS

Todos os vidros produzidos foram caracterizados por dilatometria para a obtenção do coeficiente de expansão térmica (α ou CET) da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de amolecimento (T_d).

As curvas de dilatometria para cada um dos vidros preparados estão apresentadas na Figura 5.1.1. Os valores de α foram calculados entre 200°C e 500°C para comparação com a composição 10B(Sr). Nota-se que com a adição de B_2O_3 , os valores de T_g e T_d diminuem, pois o óxido de boro atua como formador de rede causando uma redução destas temperaturas características.

Figura 5.1.1: Curva de dilatometria das amostras de vidro estudadas.



Fonte: a autora.

Os resultados são apresentados na Tabela 5.1.1.

Tabela 5.1.1: Coeficiente de expansão térmica, temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento das composições estudadas. Desvios padrões: α : $\pm 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, T_{ga} : $\pm 2^{\circ}\text{C}$, T_d : $\pm 5^{\circ}\text{C}$

Vidros	$\alpha (10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	$T_{ga} (^{\circ}\text{C})$	$T_d (^{\circ}\text{C})$
10B(Sr)	9.1	676	720
10B(Sr)+5Al	8.6	684	725
10B(Sr)+10Al	8.5	686	716
Mg1.5-50(Sr)	10.3	737	773
Mg1.5-55(Sr)	9.4	736	756
Mg1.5-60(Sr)	8.7	726	763
Mg1.5-50(Sr)-10B	9.9	667	710

Fonte: a autora.

A partir dos resultados observa-se que a adição de alumina na composição 10B(Sr) diminui o coeficiente de expansão térmico do material. Isso pode ser explicado pelo fato de que a alumina diminui o número de oxigênios não ligantes aumentando a conectividade do vidro [Mauro Ackerman]. Quando a temperatura de um material aumenta, a energia vibracional também aumenta, e essas vibrações resultam num aumento médio nas distâncias interatômicas. Quanto maior for a energia de ligação atômica, haverá um menor aumento na separação interatômicas em função do aumento da temperatura, obtendo um menor valor de coeficiente de expansão térmico α [Puc-RIO].

A composição que apresentou o valor de CET mais próximo do Crofer22APU foi o vidro Mg1.5-50(Sr) e por isso essa composição foi selecionada para estudos sobre suas propriedades mecânicas. Essa composição não possui uma boa união com os outros materiais da célula e por essa razão foram adicionados 10%mol de B_2O_3 para aumentar a molhabilidade, formando a composição Mg1.5-50(Sr)-10B. A escolha de quantidade de B_2O_3 foi baseada em estudos prévios e sua adição praticamente não causa variação no coeficiente de expansão térmico como mostrado na tabela 5.1.1. Observa-se que o CET da composição Mg1.5-50(Sr) é de $10.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e da composição Mg1.5-50(Sr)-10B é de $9.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

5.2. CRISTALIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

A fim de analisar o processo de cristalização das composições vítreas, foram realizadas medidas de análise térmica diferencial (ATD) em todas as amostras de vidro. A partir dessa análise foi possível obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), do início de cristalização (T_x) e do pico de cristalização (T_p) e que são mostradas na Tabela 5.2.1. As curvas obtidas para cada composição estão apresentadas na Figura 5.2.1.

Tabela 5.2.1: Temperaturas T_g , T_x e T_p obtidas por ATD.

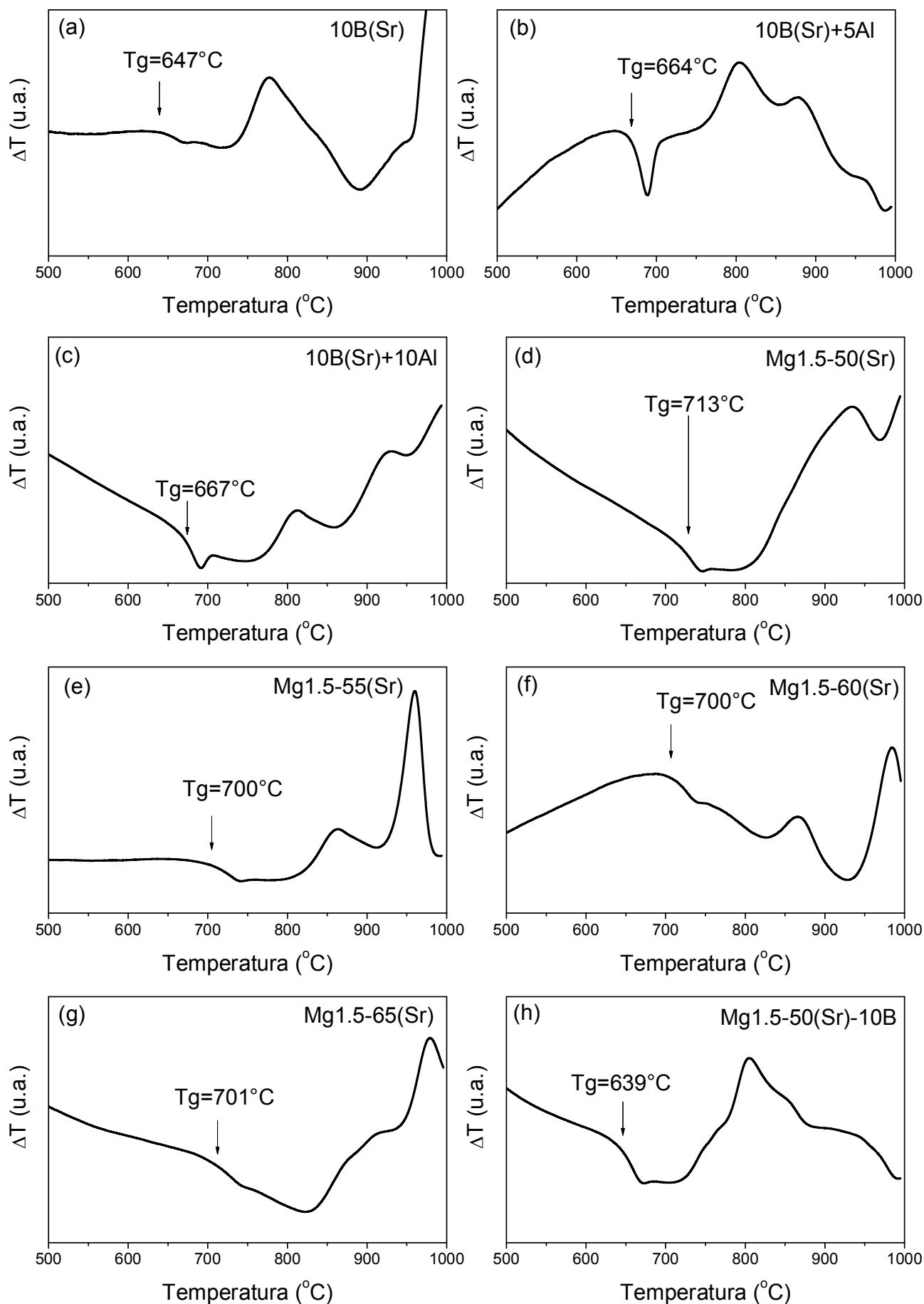
Amostras	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_{p1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{p2}(^{\circ}\text{C})$	$T_x - T_g(^{\circ}\text{C})$
10B(Sr)*	654	731	818	915	77
10B(Sr)+5Al	664	766	812	885	102
10B(Sr)+10Al	667	768	807	923	101
Mg1.5-50(Sr)	713	812	930	-	99
Mg1.5-55(Sr)	700	825	860	959	125
Mg1.5-60(Sr)	700	828	874	986	128
Mg1.5-65(Sr)	701	830	980	-	129
Mg1.5-50(Sr)-10B	639	719	804	-	80

*Medidas obtidas de [Tese da Sonia] a título de comparação.

A diferença $T_x - T_g$ presente na Tabela 5.2.1 indica o grau de estabilidade do vidro à cristalização, ou seja, quanto maior o seu valor, maior a resistência do material vítreo frente à cristalização [Sonia]. Para as composições com alumina, o parâmetro de estabilidade não possui grande variação, indicando que a adição de Al_2O_3 não afeta a estabilidade frente à cristalização. As amostras sem a adição de B_2O_3 indicam uma menor tendência de cristalização com o aumento da porcentagem de SiO_2 . O resultado para a composição Mg1.5-50(Sr)-10B mostra que a inclusão de B_2O_3 torna mais fácil a cristalização.

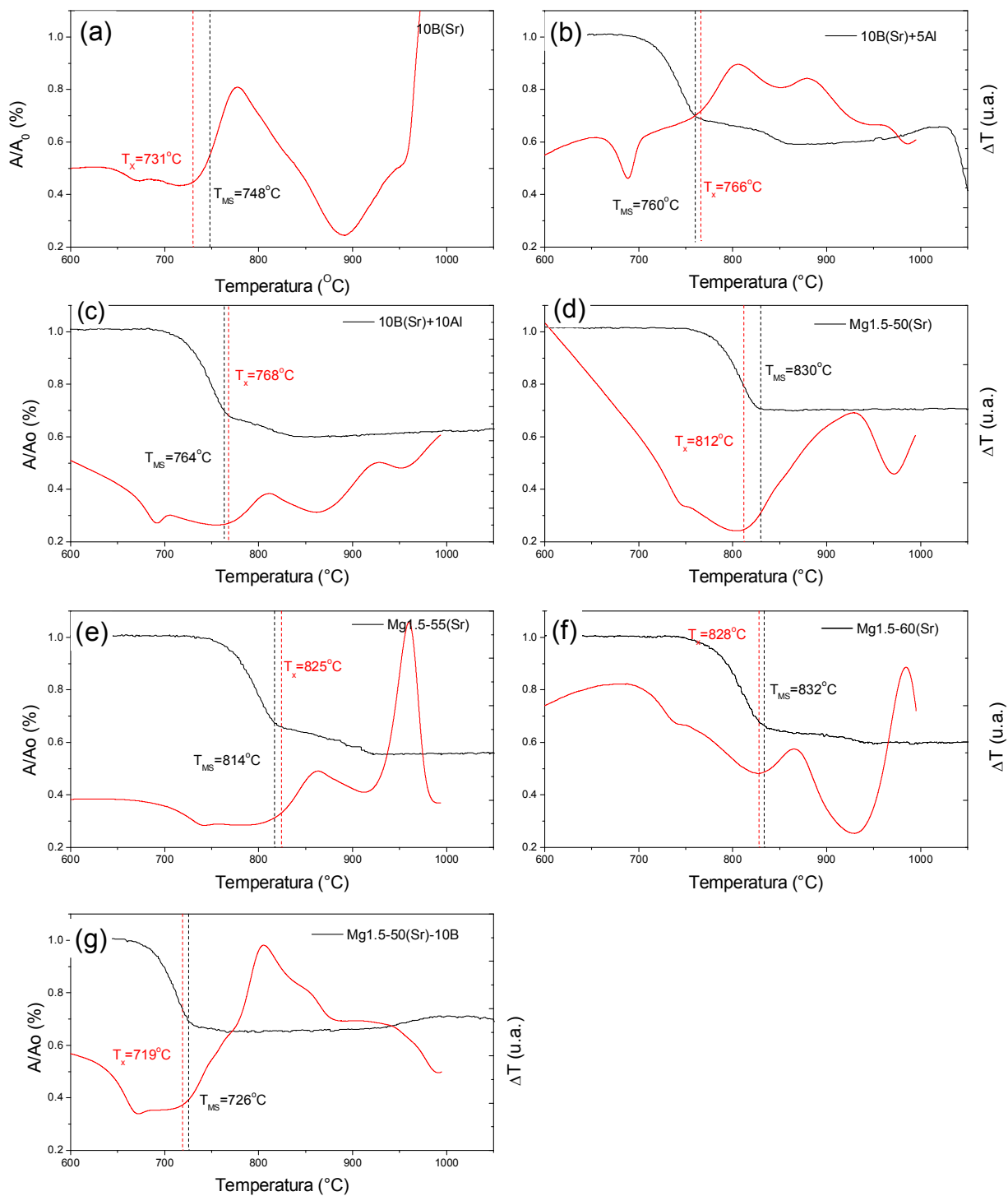
A análise de sinterização foi realizada por meio de microscopia de calefação (MC). A Figura 5.2.2 apresenta as curvas obtidas por MC e as curvas de ATD e a Tabela 5.2.2 resume as temperaturas características para as composições selecionadas.

Figura 5.2.1: Curvas obtidas por análise térmica diferencial (ATD) para todas as composições (a) 10B(Sr), (b) 10B(Sr)+5Al, (c) 10B(Sr)+10Al, (d) Mg1.5-50Sr, (e) Mg1.5-55Sr, (f) Mg1.5-60Sr, (g) Mg1.5-65Sr e (h) Mg1.5-50Sr-10B.



Fonte: a autora

Figura 5.2.2: Curvas obtidas por microscopia de calefação para as composições (a) 10B(Sr), (b) 10B(Sr)+5Al, (c) 10B(Sr)+10Al, (d) Mg1.5-50Sr, (e) Mg1.5-55Sr, (f) Mg1.5-60Sr e (g) Mg1.5-50Sr-10B.



Fonte: a autora.

Tabela 5.2.1: Temperaturas características obtidas por microscopia de calefação.

Samples	T _{FS} (°C)	T _{MS1} (°C)	T _{MS2} (°C)	T _S (°C)	Sphere(°C)	T _{HB} (°C)	T _F (°C)	T _X -T _{MS}
10B(Sr)	702	748	825	750	830	1005	-	-17
10B(Sr)+5Al	709	760	861	730	860	1040	-	6
10B(Sr)+10Al	703	764	838	787	970	1131	1156	4
Mg1.5-50(Sr)	776	830	-	1226	-	1320	1340	-18
Mg1.5-55(Sr)	761	814	923	860	910	1164	-	11
Mg1.5-60(Sr)	764	832	949	887	930	1161	1180	-4
Mg1.5-50(Sr)-10B	680	726	764	707	1000	1184	-	-7

Fonte: a autora.

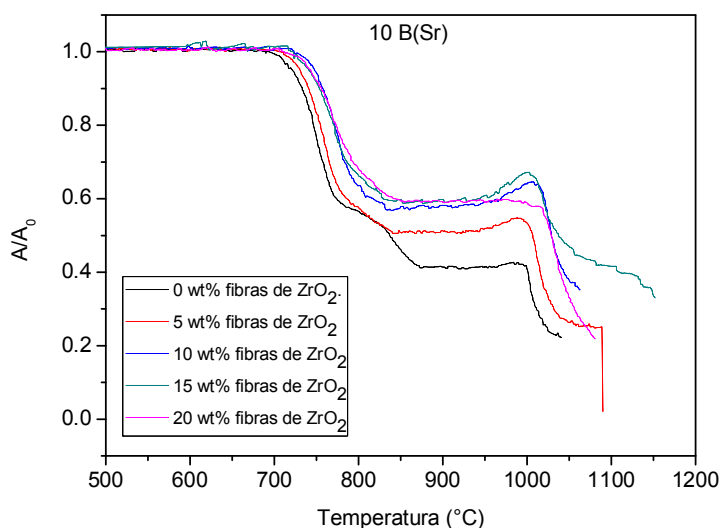
A temperatura TMS indica o ponto de máxima sinterização que é quando a amostra apresenta a máxima contração antes de amolecer. A temperatura T_X indica o início da cristalização. A diferença entre os dois indica o intervalo de temperatura que a amostra possui para sinterização sem que haja a interferência da cristalização. Quanto maior esse valor, maior será o intervalo de temperatura para sinterização terá a amostra. Alguns resultados possuem valores negativos indicando que a cristalização inicia antes do máximo de sinterização do material. Quando isso acontece pode ocorrer a formação de poros, o que por sua vez reduz sua resistência mecânica. Observando a tabela 5.2.1 observa-se que a composição que mostrou melhor sinterização foi a 10B(Sr) seguido da composição Mg1.5-55(Sr) e a que mostrou o menor T_X-T_{MS} resultado foi a Mg1.5-50(Sr).

A partir das análises realizadas, observou-se que de todas as variações da composição dentro do sistema SiO₂-SrO-MgO-B₂O₃, a que apresentou melhor valor de α foi a amostra Mg1.5-50(Sr). Portanto, essa foi a primeira composição a ser selecionada para ensaios mecânicos. Dentre as composições com adição de alumina, a composição selecionada foi a 10B(Sr)+5Al, ou seja, com adição de 5% de Al₂O₃. Isso porque no momento de preparar as amostras de adesão, essa composição apresentou uma boa adesão enquanto a composição 10B(Sr)+10Al não aderiu após o tratamento térmico. A seleção da concentração de 15% em peso de fibras de zircônia deu-se a partir de um trabalho desenvolvido por [91]. Nesse trabalho, diversas propriedades como densidade dilatação térmica, sinterização, viscosidade e

resistência à flexão foram estudadas em função da concentração das fibras de ZrO_2 . A concentração das fibras variou de 5% a 20%.

A figura 5.2.3 apresenta o gráfico da área pela temperatura obtido a partir de microscopia de calefação das amostras com variação da quantidade de ZrO_2 . O objetivo foi observar o máximo de fibra de ZrO_2 que se pode adicionar na composição sem inibir a densificação do material.

Figura 5.2.3: Variação da área com o aumento de temperatura de amostras de 10B(Sr) com 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fibras de ZrO_2 .



Fonte: a autora.

Na tabela 5.2.2 pode-se observar que as temperaturas de início de sinterização e máxima sinterização das composições com 10%, 15% e 20% de fibras de ZrO_2 são maiores do que as de 5% de fibra ZrO_2 e sem adição. Uma vez que o objetivo foi de observar o máximo de fibras de ZrO_2 que podem ser adicionadas sem prejudicar a densificação, a composição com 20% de ZrO_2 foi analisada primeiro. Apesar de ela ter valores altos de T_{FS} e T_{MS} , é possível ver na tabela 5.2.3 que sua densidade relativa é de 0.90 sendo que o ideal é que estivesse acima de 0.95.

Tabela 5.2.2: Temperaturas de início de sinterização (T_{FS}), temperatura de máxima sinterização (T_{MS}), temperatura de amolecimento (T_S), temperatura de meia esfera (T_{HB}) e temperatura de fluência (T_F) das composições de 10B(Sr) com adição de 5%, 10%, 15% e 20% de ZrO_2 .

Composição	T_{FS} (°C)	T_{MS} (°C)	T_S (°C)	T_{HB} (°C)	T_F (°C)
10B(Sr)	727	770	812	854	1041
10B(Sr)+5%	726	778	816	1000	1092
10B(Sr)+10%	744	802	1005	1020	/
10B(Sr)+15%	739	798	967	1017	1152
10B(Sr)+20%	735	814	839	1029	1081

Fonte: a autora.

Tabela 5.2.3: densidades das composições de 10B(Sr) com adição de 5%, 10%, 15% e 20% de fibra de ZrO_2 .

Amostra	ρ_t (g/cm³)	ρ	ρ_r
10B(Sr) 5%	3.40	3.30	0.97
10B(Sr) 10%	3.53	3.34	0.95
10B(Sr) 15%	3.67	3.52	0.96
10B(Sr)20%	3.81	3.41	0.90

Fonte: a autora.

Assim, a partir dos resultados de densidade nota-se que o máximo de quantidade de fibras de ZrO_2 que pode ser adicionada sem inibir a densificação e que possui também um alto valor de densidade é de 15% já que esta apresenta valores mais altos de T_{FS} e T_{MS} e possui densidade relativa de 0.96.

Por fim, as composições selecionadas para os ensaios mecânicos foram Mg1.5-50(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+ ZrO_2 , e são apresentadas no próximo capítulo.

6. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS COM ESTRÔNCIO.

Neste capítulo são apresentadas as propriedades mecânicas das composições com Sr (10B(Sr)), com adição de Al_2O_3 (10B(Sr)+5Al) e com fibras de ZrO_2 (10B(Sr)+15 ZrO_2). São abordadas as medidas de densidade e porosidade, difração de raios X, análise da microestrutura por microscopia, tensão biaxial, tenacidade à fratura, adesão e autocura.

6.1. DENSIDADE E POROSIDADE

Os resultados das medidas de densidade e porosidade para as composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15 ZrO_2 tratadas termicamente por 24h, 100h e 800h em 750°C são apresentados na tabela 6.1.1.

Tabela 6.1.1: Valores de densidade e porosidade 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15 ZrO_2 tratadas termicamente por 24h, 100h e 800h em 750°C.

COMPOSIÇÃO	TRATAMENTO TÉRMICO EM 750°C	ρ (g/cm ³)	ρ_r	POROSIDADE (%)
10B(Sr)	Vidro	3.29	---	---
	24h	2.95	0.90	10.3
	100h	3.02	0.92	8.2
	800h	2.98	0.91	9.4
10B(Sr)+5Al	Vidro	3.19	---	---
	24h	3.08	0.96	3.5
	100h	3.03	0.95	5.2
	800h	2.98	0.93	6.5
10B(Sr)+15 ZrO_2	Vidro	3.69	---	---
	24h	3.44	0.93	6.7
	100h	3.38	0.91	8.4

	800h	2.98	0.81	19.1
--	------	------	------	------

Fonte: a autora.

A partir da razão entre as densidades da vitrocerâmica e do vidro, foram obtidas as densidades relativas ρ_r . Observa-se que dentre as três composições, a composição 10B(Sr)+5Al apresentou a melhor densificação. A princípio esperava-se que as densidades relativas das composições fossem superiores a 95%, pois a porosidade do material está diretamente ligada às suas propriedades mecânicas, mas as amostras apresentaram porosidades entre 3,5 e 19,1%.

As medidas de densidade e porosidade foram realizadas em um grupo de amostras e foram obtidos os valores da tabela 6.1.1. Posteriormente, observou-se que a porosidade de lotes diferentes de uma mesma composição e submetida ao mesmo tratamento térmico variava, sendo utilizado o mesmo método de preparação.

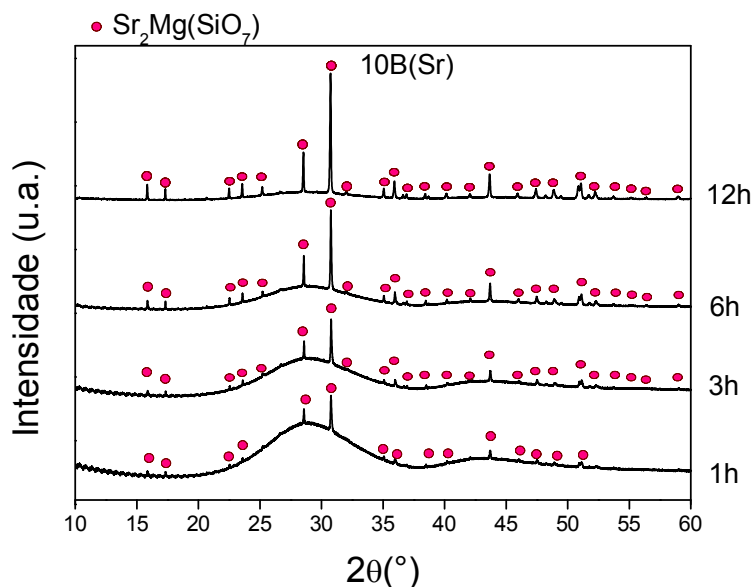
Recentemente, Agea-Blanco et al. [92] estudaram a sinterização e a formação de poros em vidros silicatos de bário utilizando procedimentos distintos de moagem. Eles notaram que o processo de formação de poros aumentou significativamente com o tempo de moagem do pó. Outra conclusão importante foi que para pós moderadamente macerados, o armazenamento subsequente em contato com o ar também promove a formação de poros devido à carbonatação do vidro em pó. Em nossos experimentos, uma vez que ocorreram intervalos de tempo de alguns meses entre a moagem do vidro e a sinterização, supõe-se que essa seja a razão da origem da porosidade e das diferenças observadas entre os grupos de amostras. Isso foi descoberto no fim do desenvolvimento do trabalho. Por essa razão, tomou-se o cuidado de medir a porosidade nas amostras testadas mecanicamente e incluir o seu valor nos gráficos nas seções seguintes.

6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Nesta sessão estão apresentados os resultados das análises de difração de raios X das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂, realizados em temperatura ambiente e em alta temperatura.

6.2.1. TEMPERATURA AMBIENTE

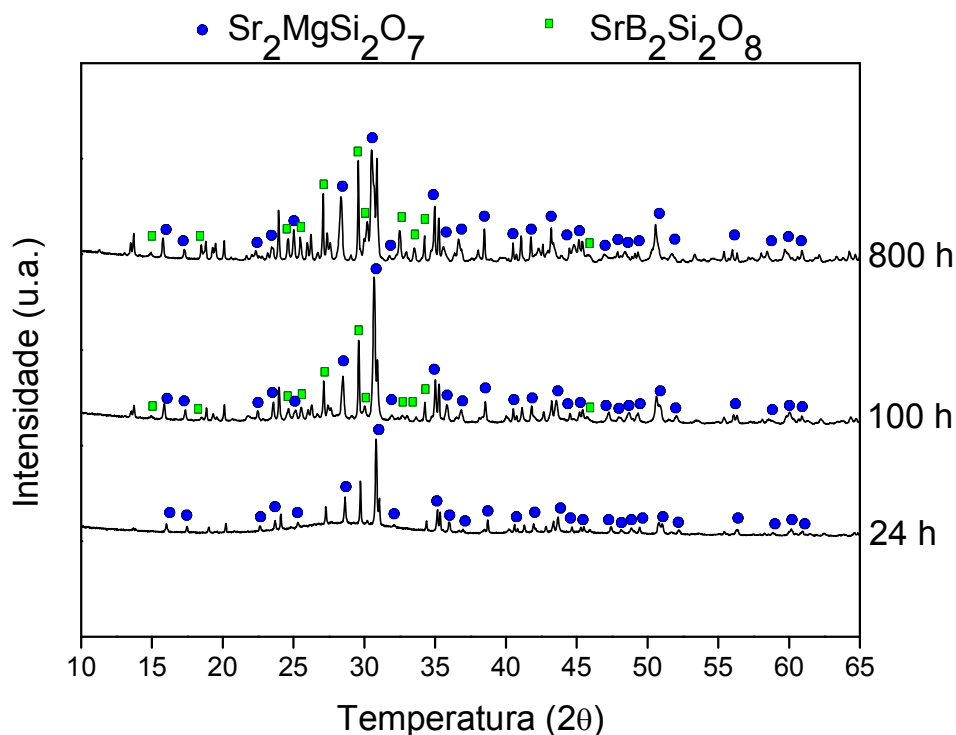
Figura 6.2.1.1: Difratoograma de raios X da composição 10B(Sr) para amostras tratadas por 24h, 100h e 800h em 750°C.



Fonte: a autora.

A Figura 6.2.1.1 apresenta o difratograma de raios X da composição 10B(Sr) para amostras tratadas a 750°C por 24h, 100h e 800h. A amostra tratada a 750°C por 24h apresenta a precipitação da fase cristalina principal $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_7$. Também se observa um halo indicando a presença de vidro residual e outra fase não identificada. Após 100h de tratamento, ocorre o surgimento de uma fase adicional. Rodríguez-Lopez [4] atribuiu essa fase ao composto $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Observa-se um pequeno aumento na intensidade do pico da fase principal. Depois de 800h, a vitrocerâmica apresenta um aumento na concentração da fase $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

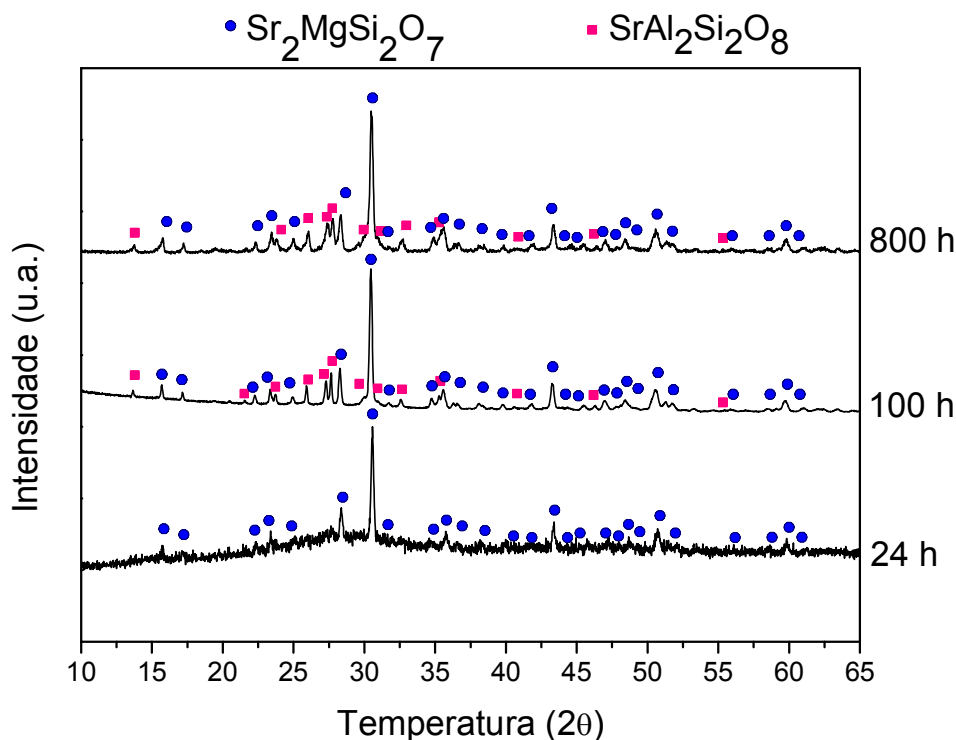
Figura 6.2.1.2: Difratoograma da composição 10B(Sr) com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.



Fonte: a autora.

A Figura 6.2.1.2 apresenta o difratograma de raios X da composição 10B(Sr)+5Al para amostras tratadas a 750°C por 24h, 100h e 800h. Assim como a composição 10B(Sr) após 24h de tratamento, a composição 10B(Sr)+5Al também já apresenta a precipitação da fase principal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e vidro residual. Após 100h, ocorre a precipitação da fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e a intensidade dos picos é mantida após 800h, o que indica que não houve alteração da concentração das fases.

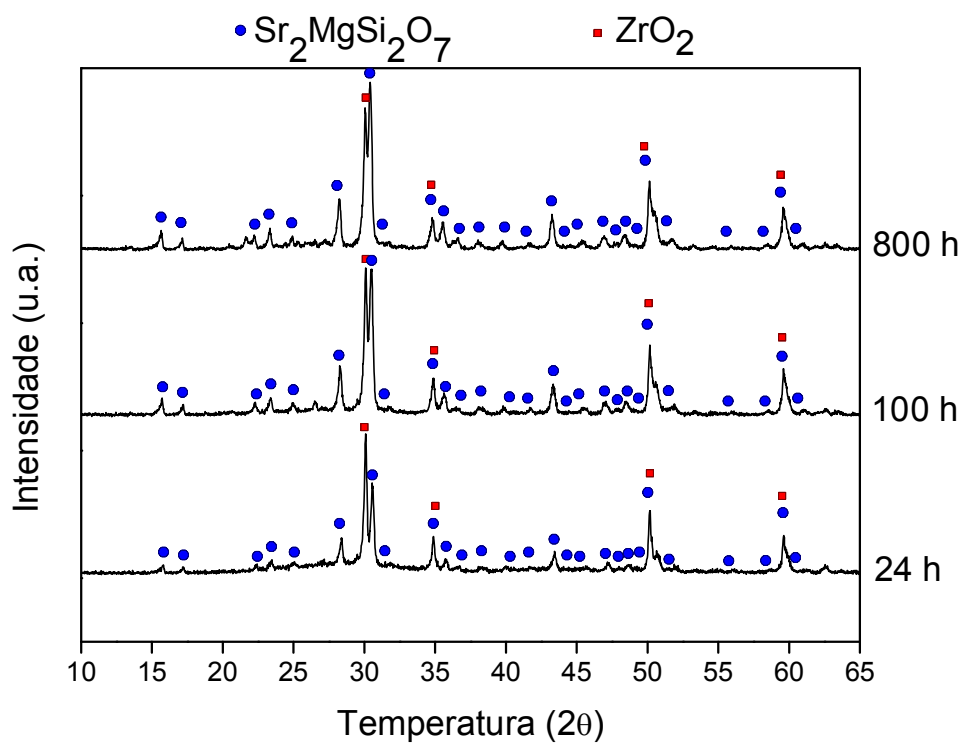
Figura 6.2.1.3: Difratoograma da composição 10B(Sr)+5Al com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.



Fonte: a autora.

A Figura 6.2.1.3 apresenta o difratograma de raios X da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ para amostras tratadas a 750°C por 24h, 100h e 800h. A composição 10B(Sr)+15ZrO₂ após 24h de tratamento já apresenta duas fases cristalinas, a fase principal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e a fase ZrO₂. Após 100h, observa-se que a intensidade dos picos da fase principal aumenta. O acréscimo também é observado após 800h. Como descrito no Capítulo 4 - Procedimento Experimental, essa composição é formada pelo vidro 10B(Sr) com adição em peso de 15% de fibras de ZrO₂. Assim, seria de esperar que houvesse a formação das fases $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ correspondentes à composição 10B(Sr), mas não é o que se observa. Uma possível explicação é que o ZrO₂ atrase a cristalização do 10B(Sr), e possivelmente com tempo de tratamento acima de 800h possa ocorrer o surgimento da fase $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Figura 6.2.1.3: Difratoograma da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ com tratamentos térmicos de 24h, 100h e 800h a 750°C.

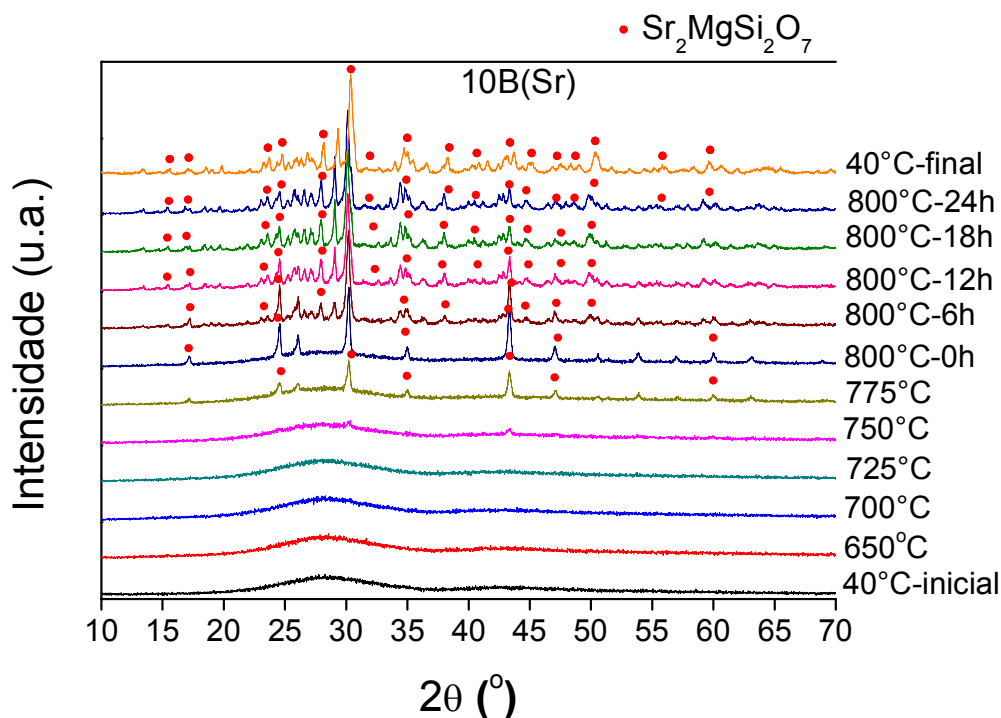


Fonte: a autora.

6.2.2. ALTA TEMPERATURA

A difração de raios X em alta temperatura permite estimar em qual temperatura ocorre o surgimento de cada fase. A figura 6.2.2.1 apresenta a difração de raios X em alta temperatura da composição 10B(Sr).

Figura 6.2.2.1: Difratograma de raios X em alta temperatura da composição 10B(Sr).

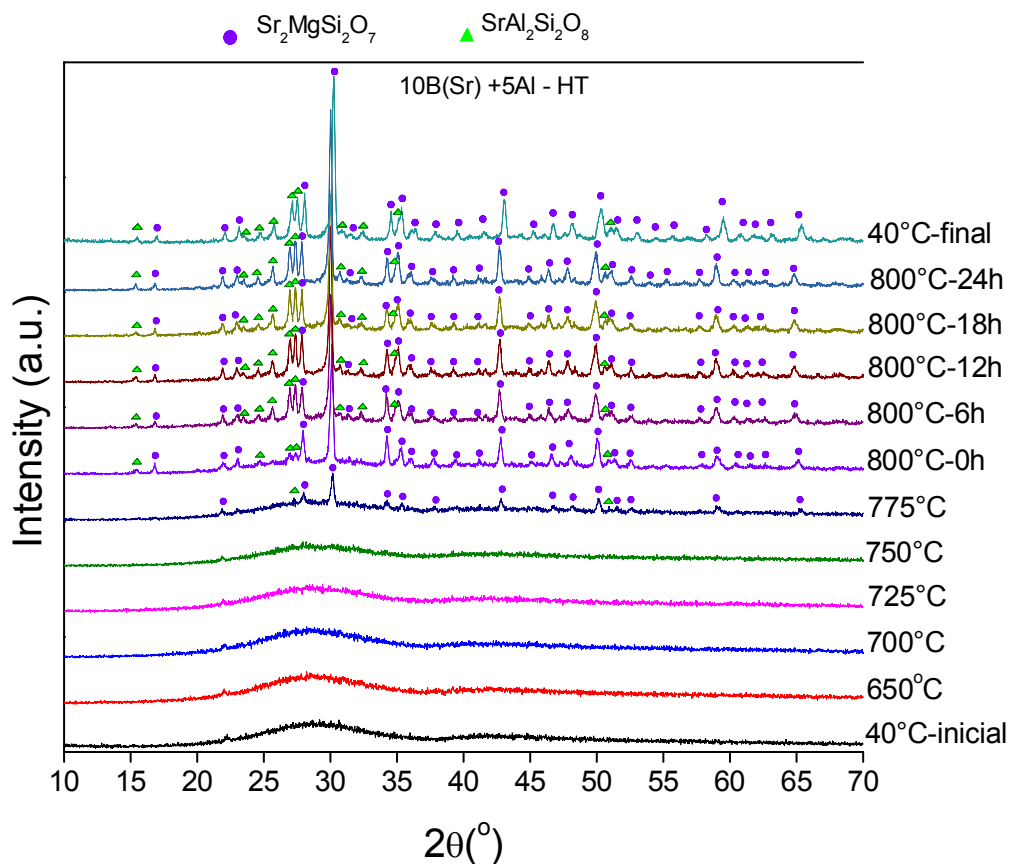


Fonte: a autora.

Na figura 6.2.2.1 até a temperatura de aproximadamente 725°C, observa-se somente um halo correspondente à fase vítrea por volta de 27. Em 750°C, começam a surgir os primeiros picos de difração da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Em 800°C, após 6h de aquecimento térmico, a fase vítrea já não aparece e a fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ já está formada. Observa-se ainda que ocorre o aparecimento de uma outra fase desconhecida. Após 24h de tratamento em 800°C, os picos das fases já estão bem definidos.

A figura 6.2.2.2 apresenta a difração de raios X em alta temperatura da composição 10B(Sr)+5Al.

Figura 6.2.2.2: Difratoograma de raios X em alta temperatura da composição 10B(Sr)+5Al.



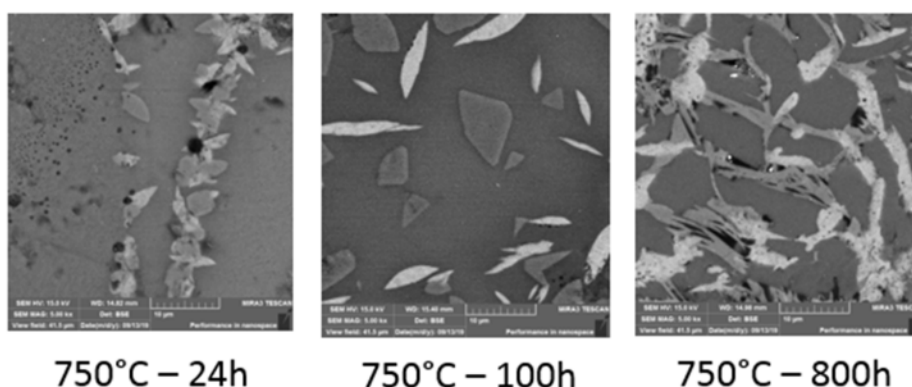
Fonte: a autora.

A partir da figura 6.2.2.2 observa-se a presença somente da fase vítrea até 750°C. A partir de 775°C inicia-se o surgimento de duas fases novas, a $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e a $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Em 800°C, após 6h de aquecimento, os picos já estão bem definidos permanecendo assim após 24h de aquecimento térmico.

6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A evolução das microestruturas das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de efeito de campo com elétrons retroespalhados. A Figura 6.3.1 mostra a evolução da composição 10B(Sr) com o tempo de tratamento térmico.

Figura 6.3.1: Evolução da estrutura cristalina da composição 10B(Sr) de 24h, 100h e 800h de tratamento térmico em 800°C.

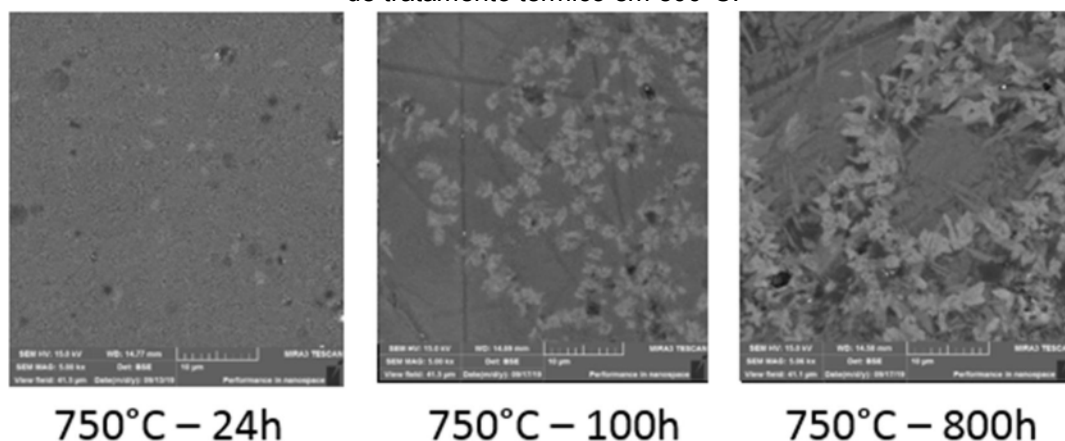


Fonte: a autora.

As micrografias estão apresentadas em tons de cinza, cada tom indica uma fase distinta. Na Figura 6.3.1 observa-se que existem pelo menos três fases. Após 24h de tratamento, já se observa a cristalização das fases no contorno dos grãos de vidro. Após 100h, nota-se um aumento no tamanho dos cristais e depois de 800h observa-se a presença de um número maior de cristais de tamanhos variados.

A Figura 6.3.2 mostra a evolução da composição 10B(Sr)+5Al.

Figura 6.3.2: Evolução da estrutura cristalina da composição 10B(Sr)+5Al de 24h, 100h e 800h de tratamento térmico em 800°C.

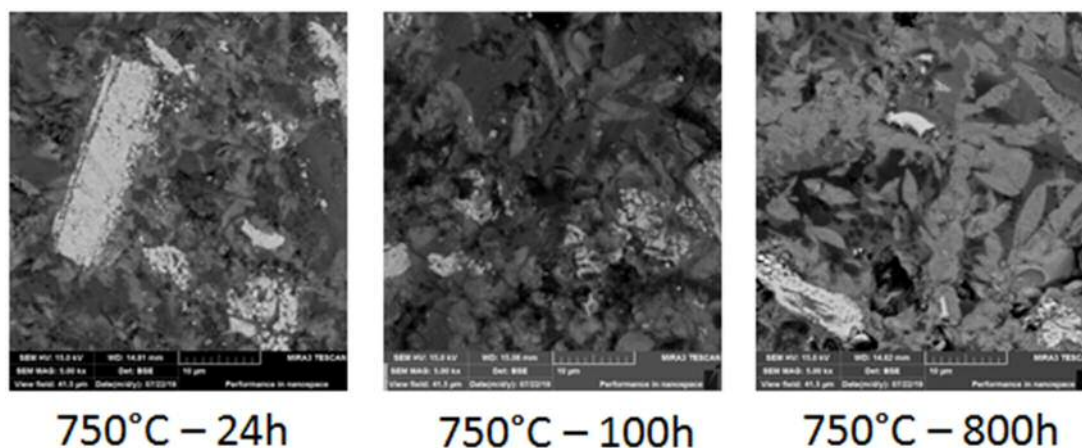


Fonte: a autora.

Após 24h de tratamento térmico a composição 10B(Sr)+5Al apresenta a formação de cristais que se deve à cristalização superficial dos grãos de vidro e com o aumento do tempo de tratamento térmico; a cristalização ocorre em direção ao seu interior. Após 800h de tratamento o material já aparece quase completamente cristalizado e com cristais de formatos variados.

A Figura 6.3.3 mostra a evolução da composição 10B(Sr)+15ZrO₂.

Figura 6.3.3: Evolução da estrutura cristalina da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ de 24h, 100h e 800h de tratamento térmico em 800°C.



Fonte: a autora.

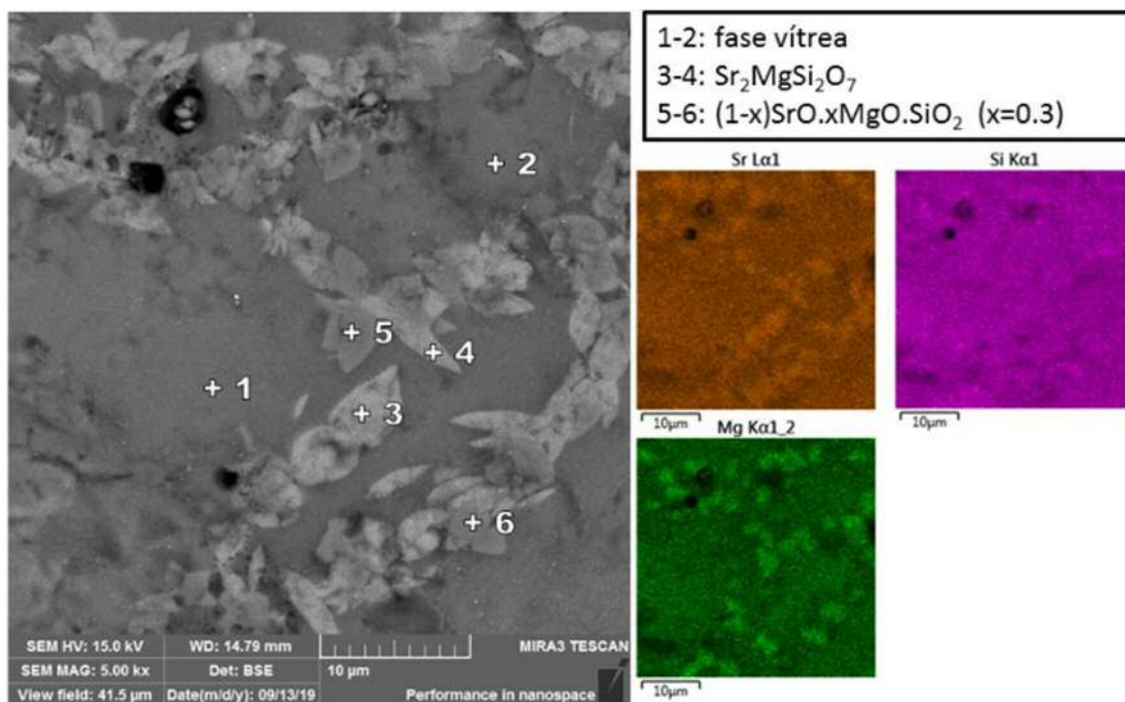
A composição 10B(Sr)+15ZrO₂ após 24h de tratamento já apresenta uma grande formação cristalina quase sem presença de vidro residual. Com o

aumento do tempo de tratamento térmico de 100h e 800h, nota-se um crescimento no tamanho dos cristais.

A fim de estudar um pouco mais sobre a estrutura cristalina dos materiais foram realizadas análises de composição por energia dispersiva.

A Figura 6.3.4 apresenta o mapa químico da composição 10B(Sr) tratada por 24h a 750°C. É possível observar a presença de três fases, uma referente à matriz vítrea e outras duas cristalizadas. Os pontos 1 e 2 indicam a fase vítrea. Os pontos 3 e 4 estão nas regiões mais claras que representam os cristais da fase $\text{SrMgSi}_2\text{O}_7$. Os pontos 5 e 6 foram obtidos nas regiões cristalinas mais escuras que indicam uma fase com estequiometria $(1-x)\text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.3$).

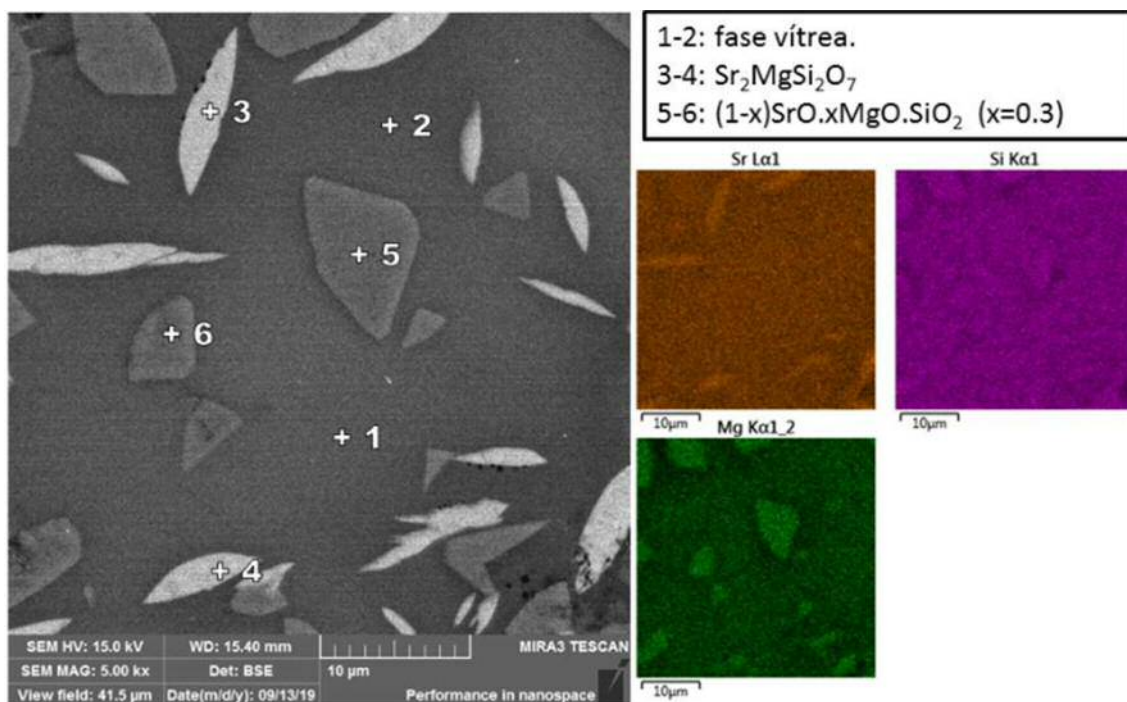
Figura 6.3.4: Análise elementar da composição 10B(Sr) para 24h de tratamento térmico em 750°C.



Fonte: a autora.

A Figura 7.3.5 apresenta o mapa químico da composição 10B(Sr) tratada por 100h a 750°C.

Figura 6.3.5: Análise elementar da composição 10B(Sr) para 100h de tratamento térmico em 750°C.

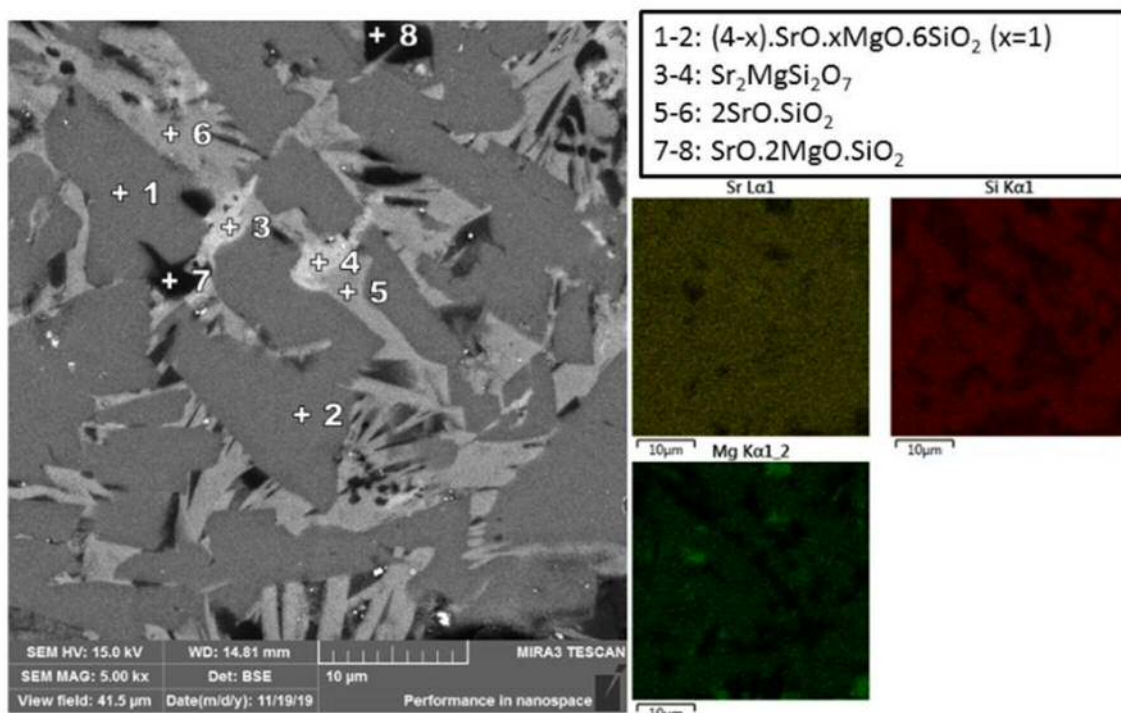


Fonte: a autora.

Assim como na figura 6.3.4 aparecem três fases: fase vítrea (1e 2), fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (3 e 4) e fase $(1-x)\text{SrO}.x\text{MgO}.\text{SiO}_2$ ($x=0.3$), indicada nos pontos 5 e 6. No entanto o tamanho dos cristais é distinto. Nas amostras de 24h de tratamento térmico os cristais são pequenos e próximos uns dos outros enquanto nas amostras após 100h de tratamento térmico os cristais são maiores e mais afastados.

A Figura 6.3.6 mostra o mapa químico da composição 10B(Sr) tratada por 800h a 750°C.

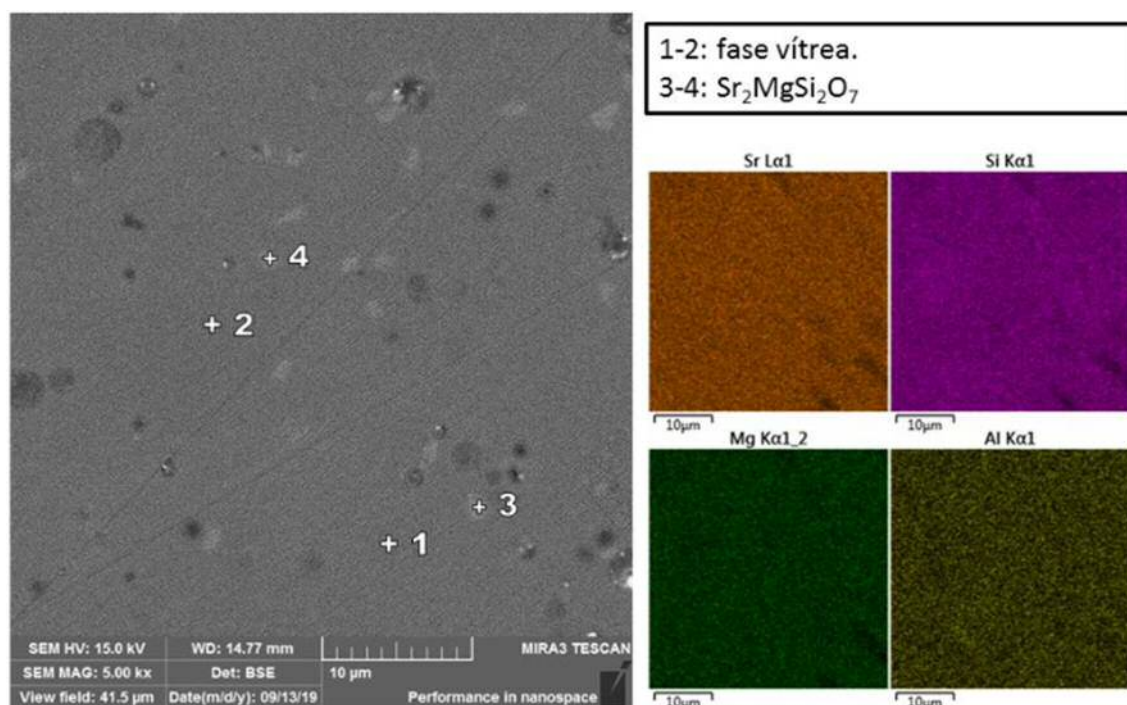
Figura 6.3.6: Análise elemental da composição 10B(Sr) para 800h de tratamento térmico em 750°C.



Fonte: a autora.

Após 800h de tratamento térmico é possível observar a presença de uma fase rica com estequiometria $(4-x) SrO.xMgO.6SiO_2$ ($x=1$), representada pelos pontos 1 e 2. Os pontos 3 e 4 indicam a formação da fase $Sr_2MgSi_2O_7$ com cristais mais claros e os pontos 5 e 6 indicam a fase $2SrO.SiO_2$ em cristais mais escuros. As amostras tratadas termicamente por 800h apresentam ainda uma quarta fase rica em magnésio indicada pelos pontos 7 e 8. Os cristais apresentam formas mais alongadas e circundam os grãos da fase rica em SiO_2 .

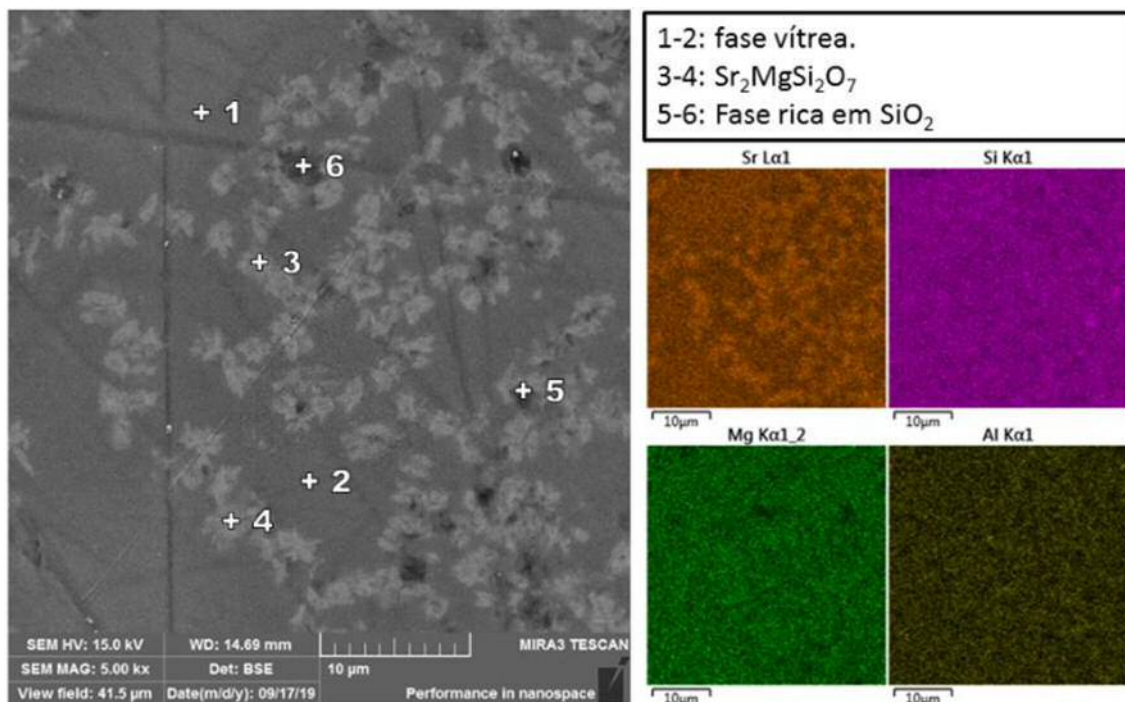
Figura 6.3.7: Análise elemental da composição 10B(Sr)+5Al para 24h de tratamento térmico em 750°C.



Fonte: a autora.

A Figura 6.3.7 mostra o mapa químico da amostra 10B(Sr)+5Al após 24h de tratamento térmico em 800°C. Observa-se alguns poucos cristais da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (3 e 4) distribuídos na matriz vítrea (1 e 2). Após 100h de tratamento térmico, duas fases cristalinas são observadas na superfície dos grãos de vidro, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e uma fase rica em SiO_2 . As regiões cristalinas mais claras são associadas à fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e a mais escura à fase rica em SiO_2 .

Figura 6.3.8: Análise elemental da composição 10B(Sr)+5Al para 100h de tratamento térmico em 750°C.

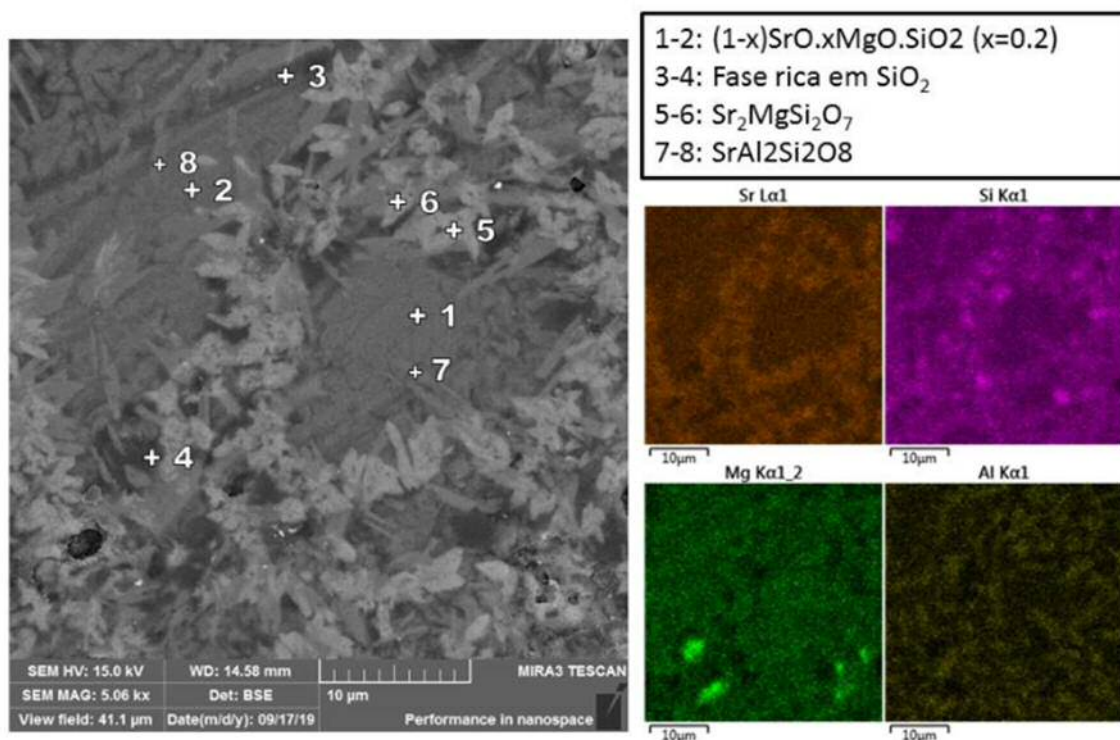


Fonte: a autora.

A Figura 6.3.9 apresenta o mapa químico da amostra de 10B(Sr)+5Al tratada por 800h a 750°C.

Após 800h de tratamento térmico, ocorre a cristalização do interior dos grãos de vidro e além da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e da fase rica em SiO_2 , surge uma fase de estequiometria $(1-x) \text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.2$) e a fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ observada também por difração de raios X.

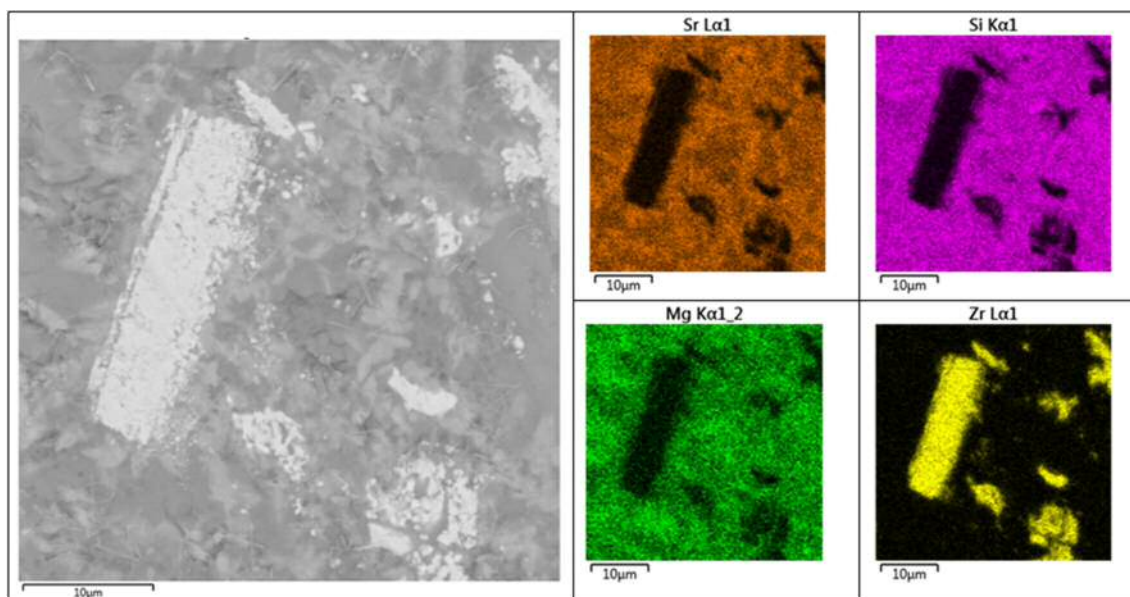
Figura 6.3.9: Análise elementar da composição 10B(Sr)+5Al para 800h de tratamento térmico em 750°C.



Fonte: a autora.

As figuras 6.3.10, 6.3.11 e 6.3.12 apresentam as análises por energia dispersiva da composição 10B(Sr)+15ZrO₂.

Figura 6.3.10: Análise elementar da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ para 24h de tratamento térmico em 800°C.

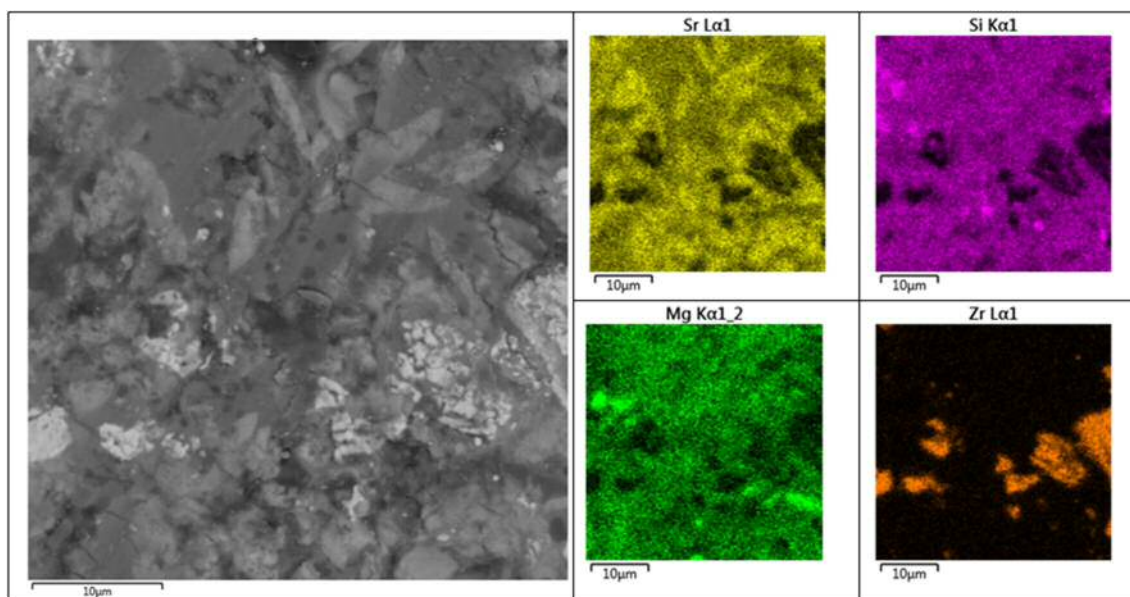


Fonte: a autora.

Na figura 6.3.7 observa-se a microestrutura da amostra 10B(Sr)+15ZrO₂ com fibras de zircônia e tratamento térmico por 24h a 750°C. Observa-se a presença das fibras de ZrO₂ e da fase SrMgSi₂O₇ (regiões mais claras) em uma matriz vítrea (região mais escura). Após 100h de tratamento térmico, ocorre uma cristalização maior da amostra. Conforme indicado na figura 6.3.8, os cristais da fase SrMgSi₂O₇ aumentam de tamanho e ocorre uma diminuição da fração volumétrica da matriz vítrea. Após 800h de tratamento térmico, os cristais da fase SrMgSi₂O₇ crescem ainda mais de tamanho e surgem duas regiões, uma mais escura onde ocorre a presença de Mg, Si e O e outra cinza claro associada ao vidro residual. A fase com Mg, Si e O não foi identificada no DRX da figura 6.2.3.

Na figura 6.3.7 observa-se as fibras de ZrO₂ e a presença de uma fase cristalina de SrO e MgO para a amostra tratada por 24h.

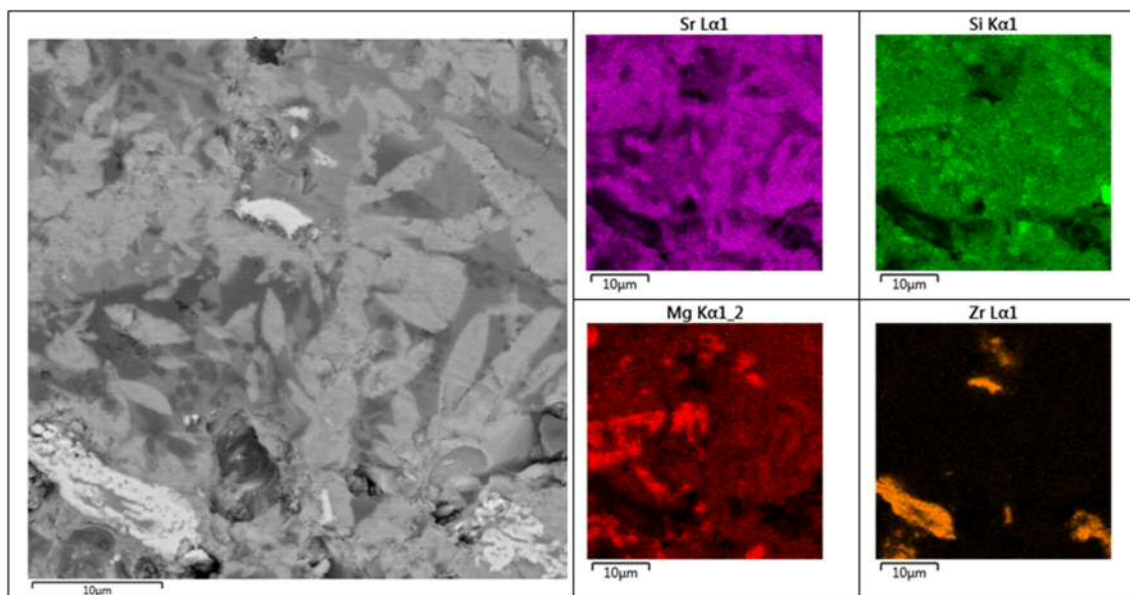
Figura 6.3.11: Análise elementar da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ para 100h de tratamento térmico em 800°C.



Fonte: a autora.

Após 100h de tratamento térmico nota-se o crescimento dos cristais da fase com SrO e MgO, o mesmo ocorrendo para a amostra tratada termicamente por 800h. As fases cristalizadas são as mesmas observadas para a amostra 10B(Sr).

Figura 6.3.12: Análise elemental da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ para 800h de tratamento térmico em 800°C.



Fonte: a autora.

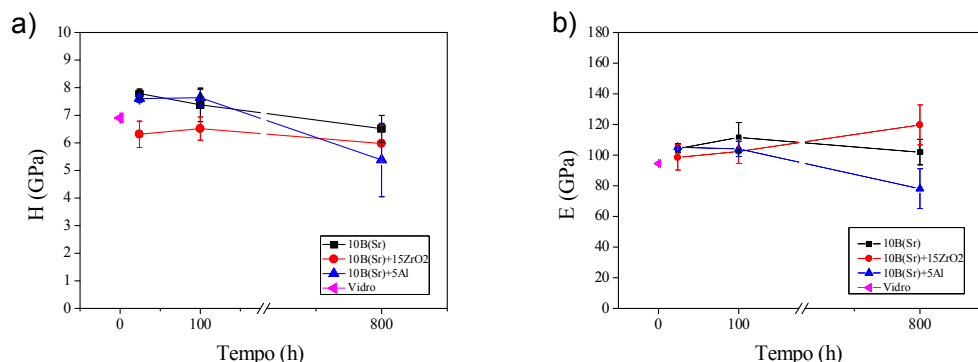
6.4. DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade em função do tempo de tratamento das composições estudadas, obtidos por indentação instrumentada, são apresentados na figura 6.4.1 a) e 6.4.2 b) respectivamente. A dureza do vidro 10B(Sr) foi de 6.9 GPa. Após 24h de tratamento térmico, o valor de dureza da composição 10B(Sr) aumentou para 7.8 GPa, após 100h foi de 7.4 GPa e após 800h o valor de dureza reduziu para 6.5 GPa.

Para a composição 10B(Sr)+5Al com 24h de tratamento térmico o valor de dureza obtido foi de 7.6 GPa permanecendo o mesmo valor após 100h de tratamento térmico. Após 800h de tratamento, o valor da dureza reduziu para 5.4 GPa.

A composição 10B(Sr)+15ZrO₂ apresentou valores menores de dureza, sendo de 6.3 GPa após 24h de tratamento térmico. Para 100h de tratamento térmico, permaneceu aproximadamente com o mesmo valor (6.5 GPa) após 100h e diminuiu após 800h para 5.8 GPa.

Figura 6.4.1: a) dureza (H) e b) módulo de elasticidade (E) em função do tempo de tratamento térmico das amostras tratadas em 750°C.



Fonte: a autora.

O valor do módulo de elasticidade do vidro 10B(Sr) é de 94 GPa. Após 24h de tratamento térmico seu valor aumenta para 104GPa. Após 100 de tratamento térmico o modulo de elasticidade é de 111 GPa, reduzindo para 102 GPa após 800h.

A composição 10B(Sr)+5Al apresentou um valor de módulo de elasticidade de 105 GPa após 24h de tratamento térmico, mantendo um valor aproximado (104 GPa) após 100h. Após 800h de tratamento térmico o valor de dureza diminuiu para 78 GPa.

Para o caso da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ os valores de módulo de elasticidade das amostras tratadas por 24 e 100h foram de 98 GPa e 102 GPa respectivamente. Após 800h de tratamento térmico o valor do módulo de elasticidade aumentou para 120 GPa.

Observa-se que para as composições 10B(Sr) e 10B(Sr)+5Al com 24h e 100h de tratamento térmico, os valores de dureza foram maiores que a dureza do vidro diferente da composição 10B(Sr)+15ZrO₂. O valor do módulo de elasticidade para as três composições tratadas por 24h e 100h é maior do que o valor do vidro. Após 800h de tratamento os valores do módulo de elasticidade das composições 10B(Sr) e 10B(Sr)+5Al diminuíram, porém, o de 10B(Sr)+15ZrO₂ aumentou.

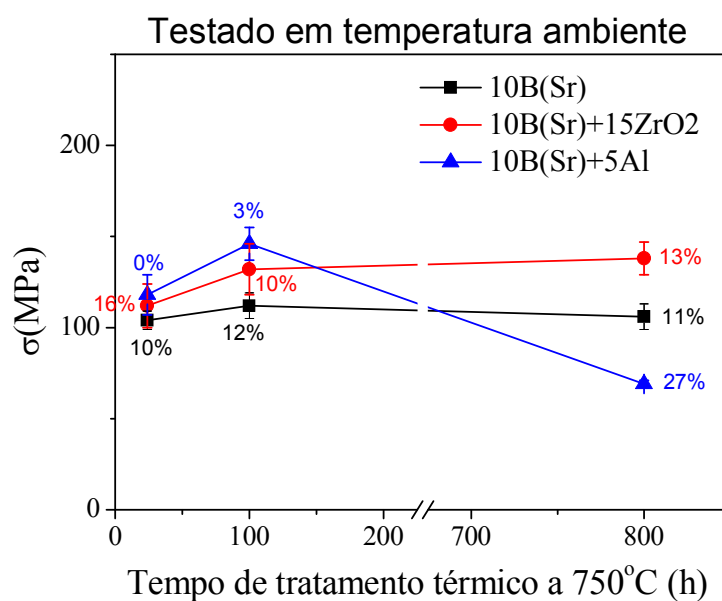
O efeito da porosidade tem influência nas medidas de dureza e módulo de elasticidade, porém, não de forma acentuada em nossas medidas. As regiões onde as medidas de indentação instrumentada foram realizadas foram

selecionadas através de um microscópio ótico acoplado ao nanoindentador longe dos poros.

6.5. TENSÃO BIAXIAL EM TEMPERATURA AMBIENTE E ALTA TEMPERATURA.

Nesta seção são apresentados os resultados de tensão biaxial obtidos no ensaio de esfera sobre três esferas (B3B) das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al em temperatura ambiente e em 750°C

Figura 6.5.1: Tensão biaxial em temperatura ambiente das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al tratadas por 24h, 100h e 800h térmico em 800°C. A porosidade de cada amostra está representada pelo valor em porcentagem associado a cada ponto do gráfico.



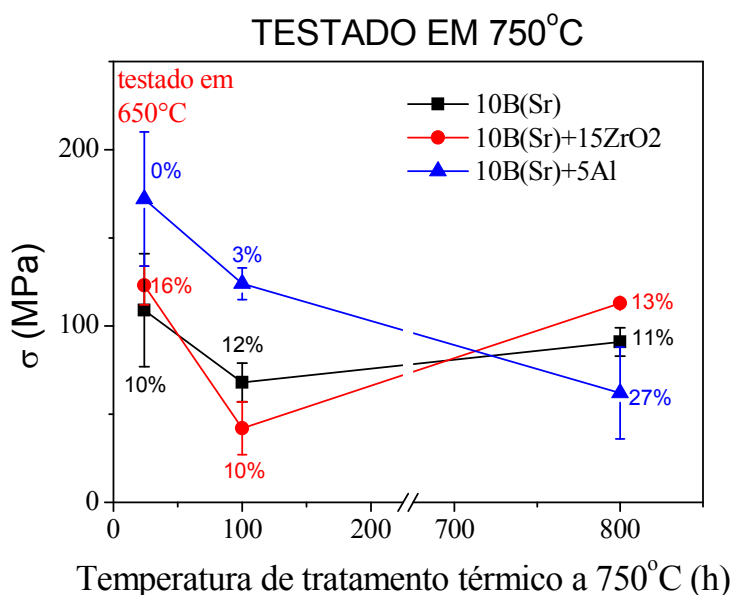
Fonte: a autora.

Observando-se a Figura 6.5.1, nota-se que as amostras de 10B(Sr)+5Al tratadas por 24h e 100h apresentam um resultado melhor que as outras duas

composições, porém para 800h sua resistência diminui consideravelmente. Uma razão é o alto valor da sua porosidade que varia de 0% a 27% entre 24 e 800 horas de tratamento. No caso das composições 10B(Sr) e 10B(Sr)+15ZrO₂, observa-se que para todos os tempos de tratamento térmico os valores de porosidade variam muito pouco. A composição com adição de fibras de zircônia apresenta melhores resultados de resistência à flexão biaxial com valor de ~138MPa para a amostra tratada por 800h.

Foram realizados também ensaios em alta temperatura para as mesmas composições na temperatura de 750°C. Contudo, observou-se que nesta temperatura as amostras tratadas por 24h apresentavam fluência e não se fraturavam durante os testes, não sendo possível estimar seus valores de tensão. Por este motivo, optou-se por testar estas amostras na temperatura de 650°C.

Figura 6.5.2: Tensão biaxial das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al tratadas por 24h e testadas em 650°C, e as mesmas composições tratadas por 100h e 800h e testadas em 750°C. A porosidade de cada amostra está representada por um valor em porcentagem em cada ponto do gráfico.



Fonte: a autora.

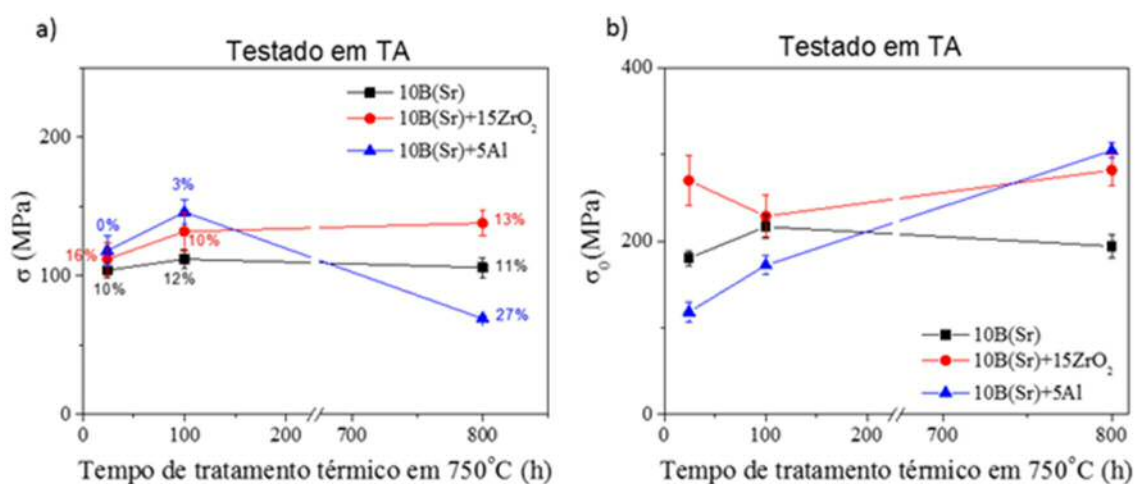
Na Figura 6.5.2 pode-se observar que a composição de 10B(Sr)+5Al novamente apresentou a maior resistência para 24h e 100h de tratamento e o pior resultado para 800h de tratamento. Comparando com os resultados em temperatura ambiente, nota-se que os resultados das amostras testadas em alta temperatura foram similares. O fator que parece preponderante na determinação da resistência mecânica é a porosidade.

A porosidade de um material está ligada diretamente à sua resistência mecânica, um material mais poroso possui uma resistência mecânica menor. A dependência da resistência mecânica da porosidade pode ser expressa pela relação empírica [93]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-np) \quad (6.5.1)$$

onde p é a porosidade, n é uma constante entre 4 e 7 e σ_0 é o valor da resistência mecânica do material sem porosidade. Assumindo o valor de n igual a 5,5, o valor de σ_0 pode ser estimado para nossas composições. Os valores de σ e σ_0 são plotados nos gráficos 6.5.3 e 6.5.4.

Figura 6.5.3: a) Gráfico de resistência mecânica sem porosidade e b) com porosidade das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ pelo tempo de tratamento térmico, testadas em temperatura ambiente.

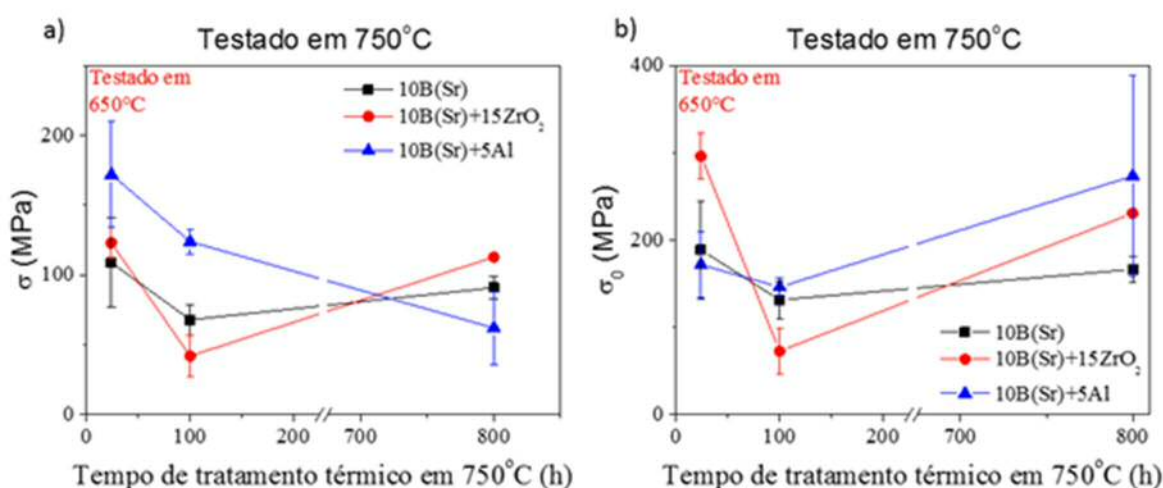


Fonte: a autora.

A figura 6.5.3 mostra a resistência mecânica com porosidade nula (σ_0) das três composições em função do tempo de tratamento térmico em 750°C. Observa-se que a vitrocerâmica reforçada com ZrO₂ apresenta a resistência

mecânica superior à da amostra 10B(Sr). A amostra 10B(Sr)+5Al, embora possua um menor σ_0 para tratamentos térmicos até 100h, apresenta uma resistência levemente superior à composição com ZrO_2 para tratamento térmico de 800h.

Figura 6.5.4: a) Gráfico de resistência mecânica sem porosidade e b) com porosidade das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ pelo tempo de tratamento térmico, testadas em 750 e 650°C.



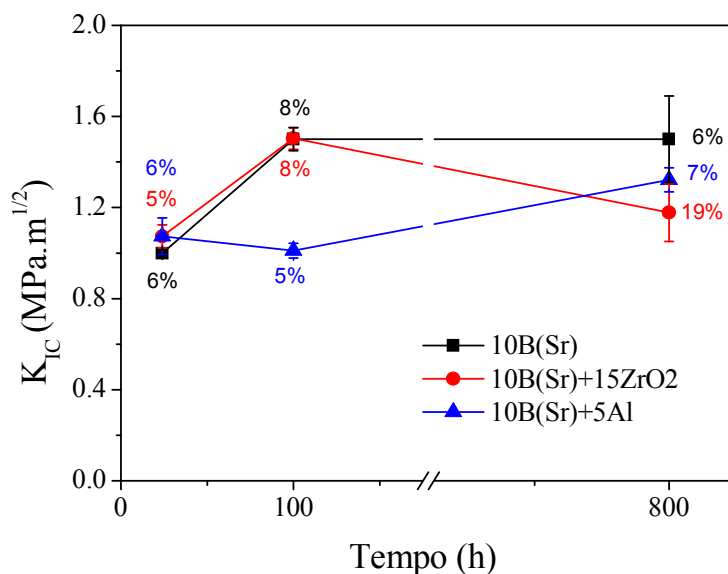
Fonte: a autora.

A figura 6.5.4 mostra a variação de σ_0 para testes em alta temperatura. Observa-se uma maior resistência mecânica das composições 10B(Sr)+15ZrO₂ para tratamentos térmicos de 24h e 800h do que a composição 10B(Sr). A amostra 10B(Sr)+5Al apresenta a menor resistência mecânica para tratamento térmico de 24h, mas é superior às outras duas para tratamentos térmicos de 100 e 800h.

6.6. TENACIDADE À FRATURA

Nesta seção são apresentados os resultados de tenacidade à fratura obtidos por meio de flexão de 4 pontos para as composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂.

Figura 6.6.1: Tenacidade à fratura (K_{IC}) das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ com tratamentos térmicos a 750°C por 24h, 100h e 800h. A porosidade de cada amostra é apresentada para cada condição.



Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 6.6.1 que o valor de K_{IC} foi similar para todas as composições tratadas termicamente por 24h a 750°C. As composições 10B(Sr) e 10B(Sr)+15ZrO₂ tratadas termicamente por 100h a 750°C apresentaram o mesmo valor de K_{IC} enquanto a composição 10B(Sr)+5Al tratada termicamente por 100h a 750°C apresentou um valor mais baixo apesar do seu valor de porosidade ser menor que das outras composições. Após 800h de tratamento térmico a 750°C, a composição 10B(Sr) manteve o valor de K_{IC} , enquanto para a composição 10B(Sr)+5Al o valor aumentou. O K_{IC} da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ diminuiu de valor após 800h de tratamento térmico em 750°C, devido ao maior valor de porosidade. De modo geral pode-se dizer que o valor de K_{IC} aumenta com a cristalização. Assim, a composição 10B(Sr) foi a que apresentou o maior valor de K_{IC} em 800h de tratamento térmico.

6.7. EFEITO DA POROSIDADE NA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Outro mecanismo observado em nossas amostras é que os poros apresentam defeitos em suas paredes, originados durante a cristalização. Tais

defeitos podem ser observados na figura 6.7.1. a). O poro apresenta um aumento de 3X na intensidade da tensão aplicada ao seu redor [94]. Essa amplificação da tensão independe do seu raio. Esses defeitos, podem se propagar sob o efeito dessa concentração de tensão e diminuir a resistência do material. Uma maneira de estimar o tamanho crítico desses defeitos é considerado na figura 6.7.1.b) onde um defeito de comprimento L encontra-se localizado na parede de um poro esférico de raio R sob a ação de uma tensão remota σ . A tenacidade à fratura K_{IC} nessa configuração é dada por [94]

$$K_{IC} \approx 1.12(3\sigma)\sqrt{\pi L} \quad (6.7.1)$$

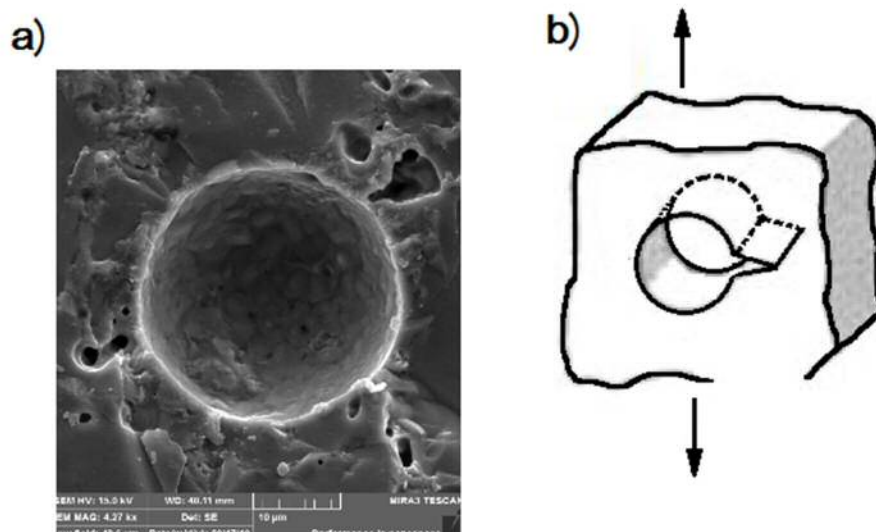
Utilizando os valores de K_{IC} da figura 7.5.1 e os valores de σ das figuras 6.7.1 e 6.7.2, os valores de tamanho crítico L dos defeitos podem ser calculados e são apresentados na tabela

Tabela 6.7.1: Resultados de tenacidade à fratura K_{IC} , tensão biaxial σ e comprimento da trinca L.

Tempo de tratamento térmico em 750°C (h)	K_{IC} (MPa.m ^{0.5})	σ (MPa)	L (μm)
24	1.00±0.01	104±5	2.6±0.3
100	1.5±0.1	112±7	5±1
800	1.5±0.2	106±7	6±2

Fonte: a autora.

Observa-se que os tamanhos críticos calculados são próximos aos tamanhos observados experimentalmente como observado na figura 6.7.1 (a)

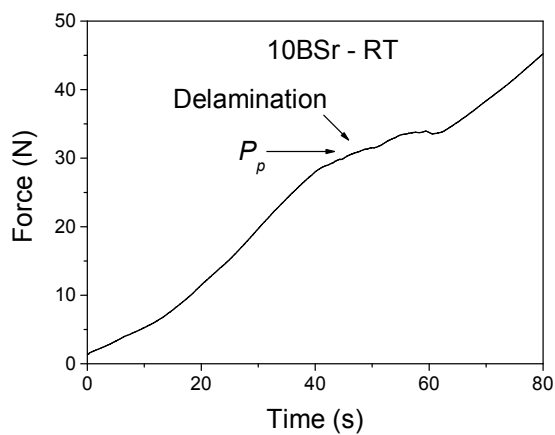


Fonte: a) a autora. b) adaptado de [94].

6.8. ADESÃO

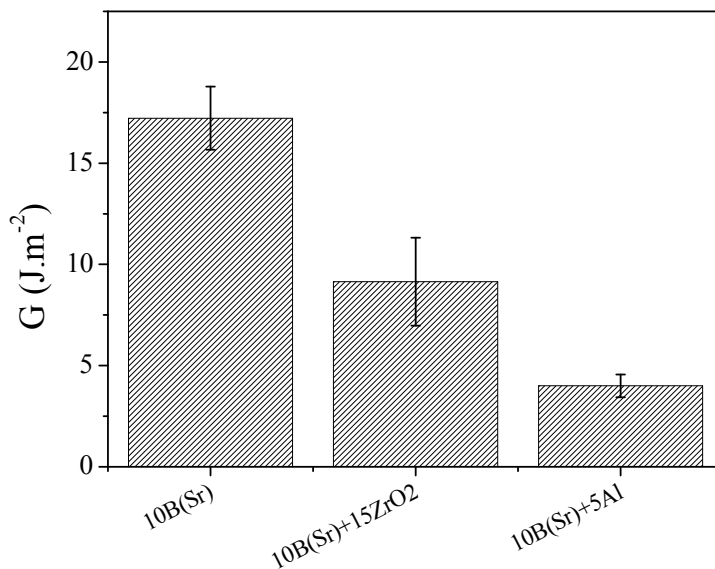
São apresentados nesta seção os resultados dos testes de adesão em temperatura ambiente para as composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂. A figura 6.8.1 apresenta uma curva típica de adesão de força em função do tempo, onde P_p é a carga na qual ocorre a delaminação.

Figura 6.8.1: Exemplo de uma curva típica de adesão realizada a partir da composição 10B(Sr) em temperatura ambiente. P_p é a carga na qual ocorre a delaminação.



Fonte: a autora.

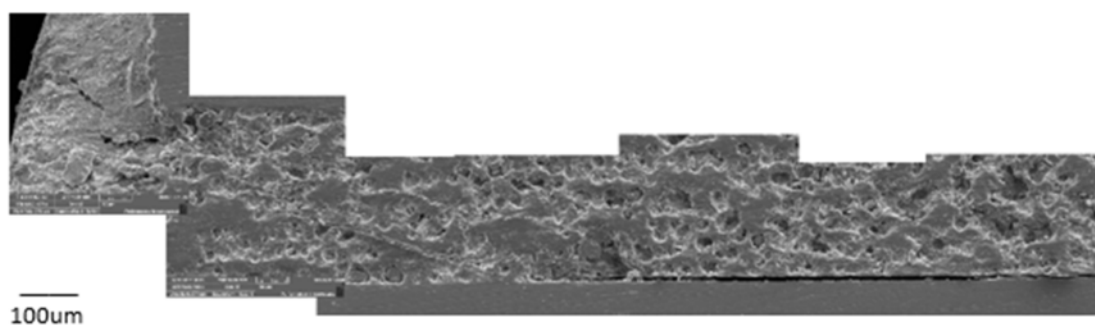
Figura 6.8.2: Taxa de liberação de energia elástica das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂. As amostras foram tratadas a 850°C por 10h como descritas no capítulo 4.



Fonte: a autora.

A taxa de liberação de energia elástica (G) calculada através da equação 3.6.5.5 é apresentada na figura 6.8.2 para as diferentes composições. Nota-se que o maior valor de energia da fratura é o da composição 10B(Sr) seguido por 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al.

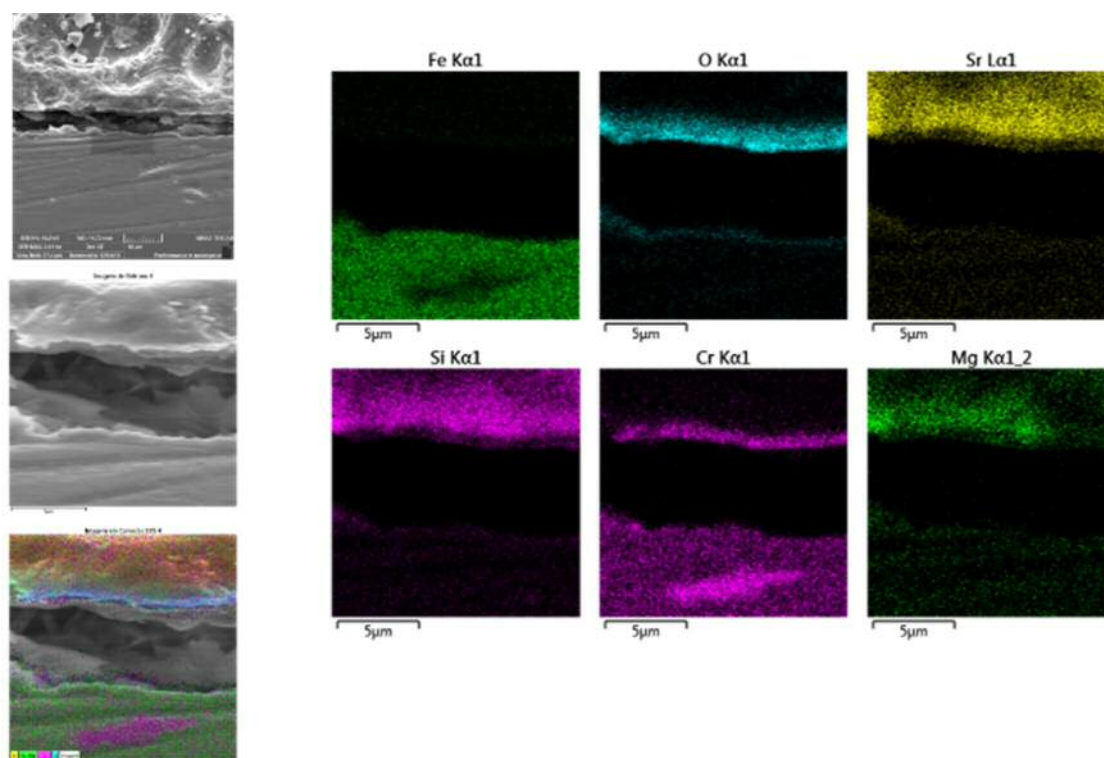
Figura 6.8.2: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr) após o teste de adesão



Fonte: a autora.

A propagação da trinca foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 6.8.2 mostra a união de aço com a composição 10B(Sr) após o teste de adesão. Nota-se que a composição é porosa e a trinca se propaga na interface entre a vitrocerâmica e o CROFER22APU.

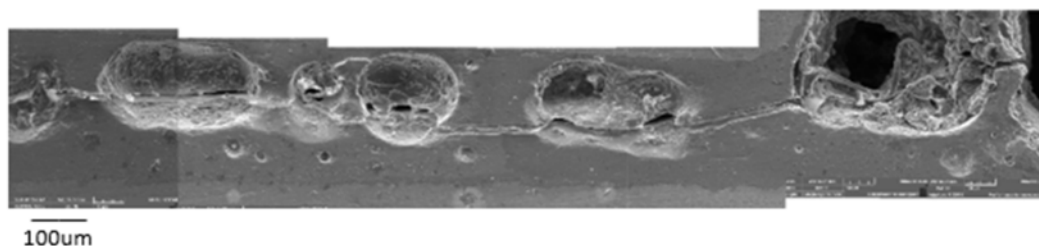
Figura 6.8.3: Análise de composição química por EDS da interface da vitrocerâmica 10B(Sr) com o aço CROFER22APU.



Fonte: a autora.

A figura 6.8.3 mostra a distribuição de elementos em cada região da interface da vitrocerâmica 10B(Sr) com o CROFER22APU e confirma que de fato a trinca caminha na interface. O Cr e o Fe aparecem de maneira clara na camada do aço enquanto O, Sr, Si e Mg aparecem somente na vitrocerâmica.

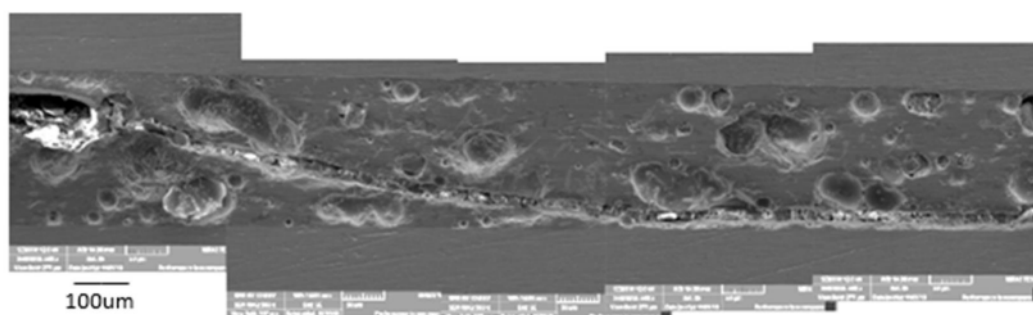
Figura 6.8.4: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr)+5Al após o teste de adesão.



Fonte: a autora.

Já para a composição 10B(Sr)+5Al, na figura 6.8.4 nota-se que a trinca se propagou pela vitrocerâmica ligando os poros grandes, o que resultou em baixos valores.

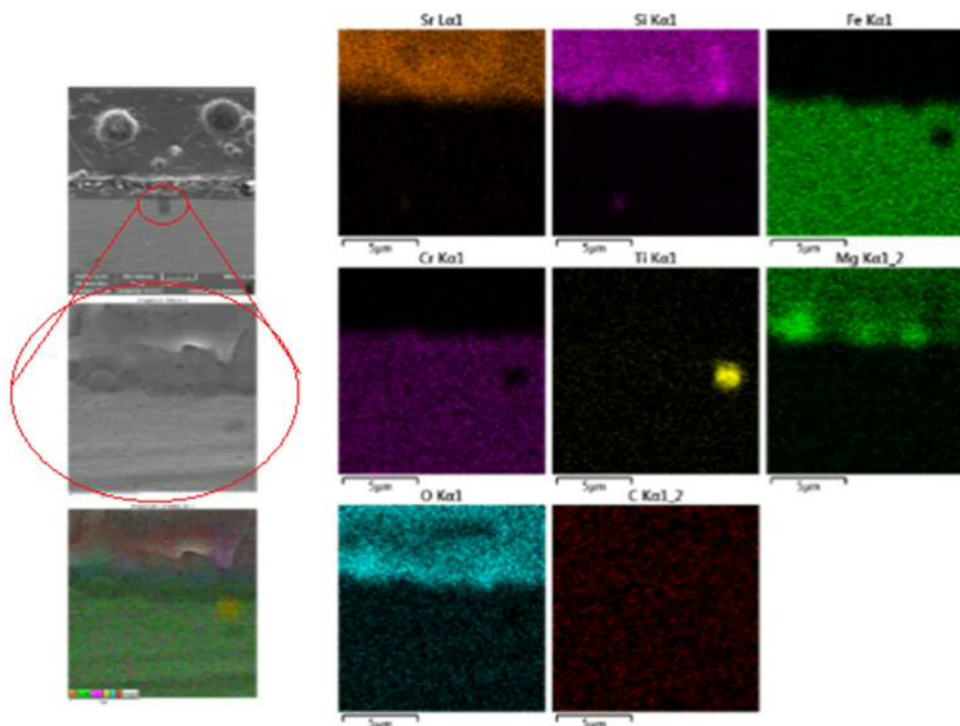
Figura 6.8.5: Imagem da união de aço com a composição 10B(Sr)+15ZrO₂ após o teste de adesão.



Fonte: a autora

A Figura 6.8.5 mostra a união da vitrocerâmica 10B(Sr)+15ZrO₂ com o CROFER22APU. Pode-se observar que a trinca caminhou pela vitrocerâmica, próxima da interface. A Figura 6.8.6 demonstra por meio de análise química a distribuição dos elementos em cada camada.

Figura 6.8.6: Análise de composição química por EDS da interface da vitrocerâmica 10B(Sr)+15ZrO₂ com o aço CROFER22APU.



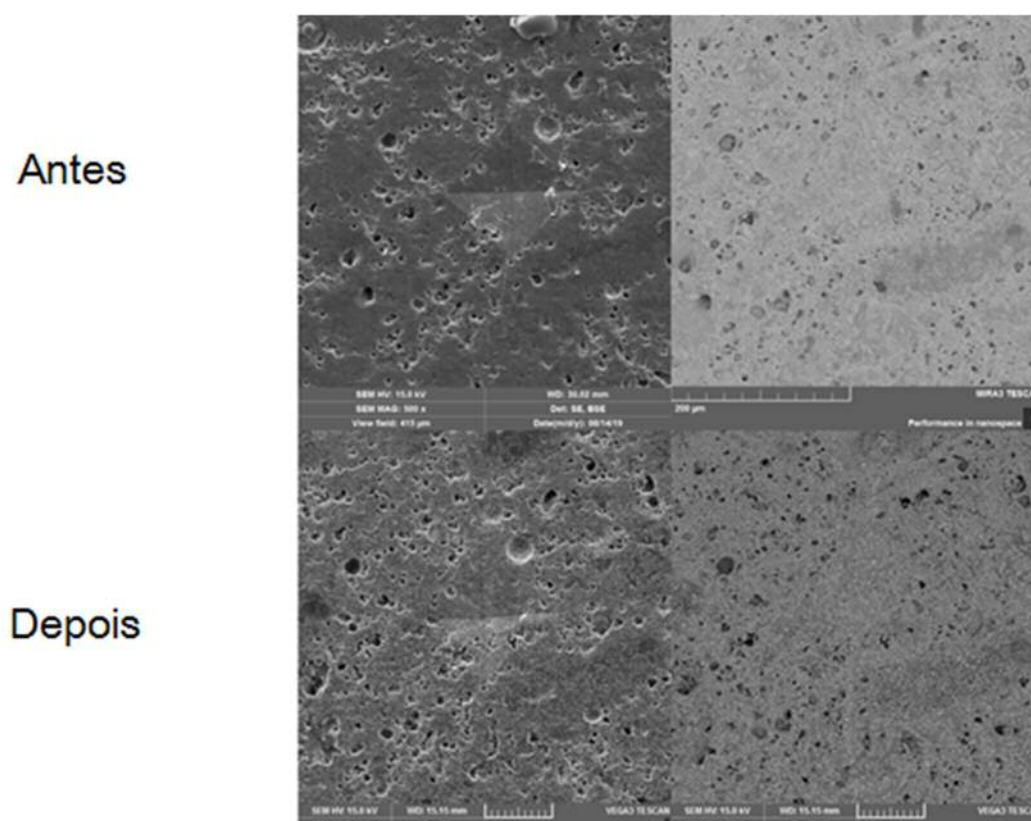
Fonte: a autora

A Figura 6.8.6 apresenta a análise química da sessão em destaque que mostra abaixo da trinca ainda há uma camada de vitrocerâmica com boa união com o aço. Isto indica que a adesão entre a vitrocerâmica e o aço é maior que a resistência á fratura da vitrocerâmica. Portanto as composições 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ apresentam um valor mínimo de G, pois a energia da interface medida corresponde à taxa de liberação de energia elástica da vitrocerâmica. Só podemos afirmar o valor real de adesão da composição 10B(Sr), pois somente para ela houve a separação entre a vitrocerâmica e o aço como mostrado nas figuras 6.8.2 e 6.8.3.

6.9. AUTO CURA

Nesta seção é apresentado o estudo de auto cura de trincas nos selantes das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂. A Figura 6.9.1 apresenta as imagens das indentações de 20N feitas antes e depois do tratamento térmico para a composição 10B(Sr).

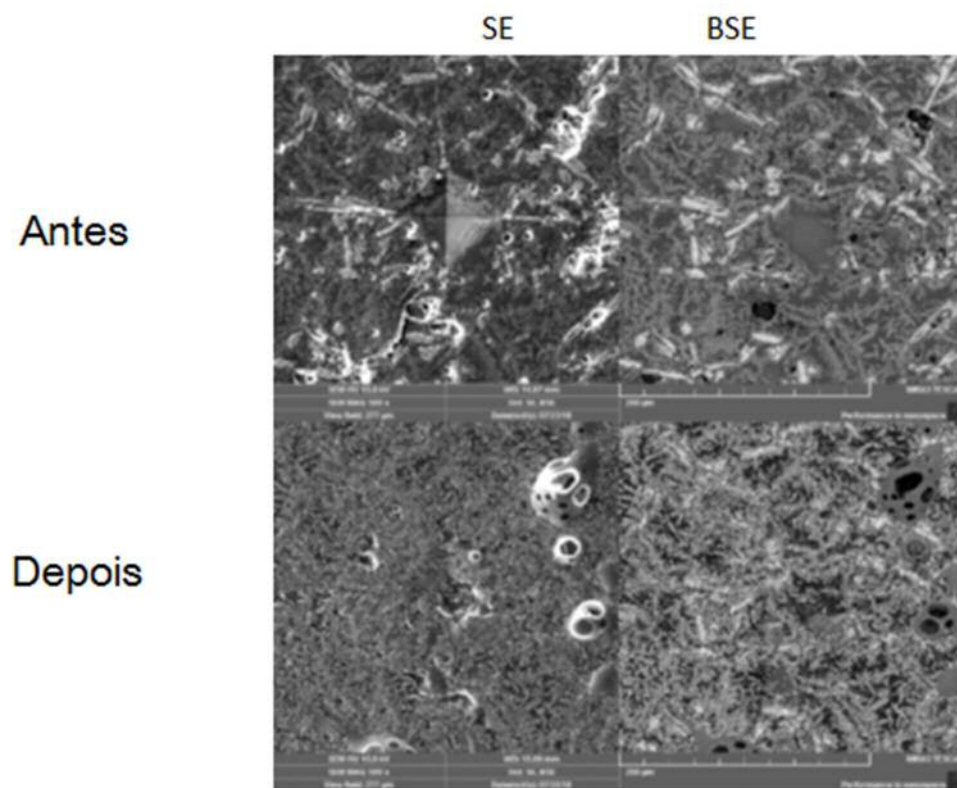
Figura 6.9.1: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr) tratada a 750°C por 100h.



Fonte: a autora.

Observa-se que as pequenas trincas que apareciam antes, sumiram após o tratamento térmico, mas as indentações ainda estão visíveis.

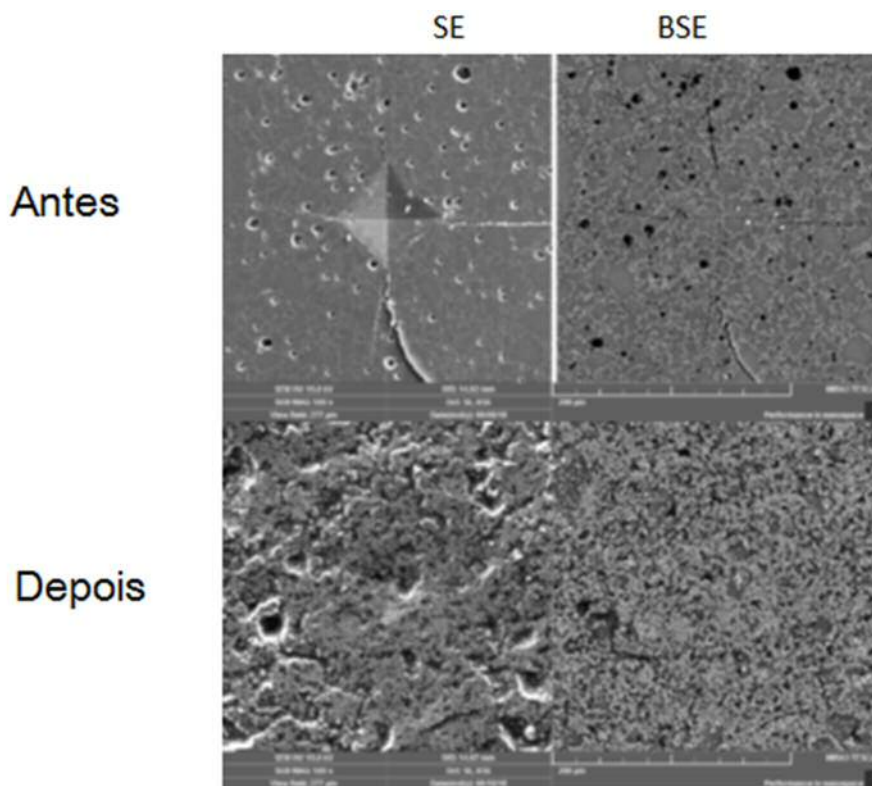
Figura 6.9.2: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr)+15ZrO₂ tratada a 750°C por 100h. SE: imagem por elétrons secundários. BSE: imagem por elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

Na Figura 6.9.2 observa-se uma boa recuperação do material onde as trincas desaparecem e até mesmo a impressão da indentação diminui consideravelmente.

Figura 6.9.3: Indentações com carga de 20N antes e depois do tratamento de auto cura (10h/850°C) em uma amostra de 10B(Sr)+5Al tratada a 750°C por 100h. SE: imagem por elétrons secundários. BSE: imagem por elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

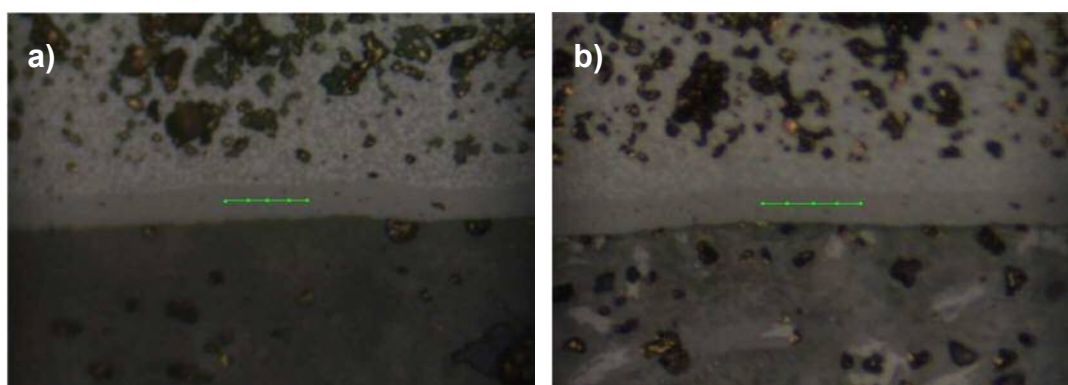
Pela Figura 6.9.3 observa-se que a composição 10B(Sr)+5Al também mostrou boa recuperação após tratamento térmico, onde as trincas desapareceram por completo e a impressão da indentação quase não é visível.

Para as três composições, nota-se uma boa auto cura do material após o tratamento térmico. Apesar de se tratar de uma avaliação qualitativa, é possível dizer que as composições 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al apresentam resultados melhores quando comparadas à composição 10B(Sr).

6.10. TENSÃO RESIDUAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em cinco pontos ao longo do eletrólito. A figura 6.10.1 a) mostra a região do eletrólito onde foram realizadas as medidas na amostra 10B(Sr)+5Al e a b) na amostra 10B(Sr)+15ZrO₂.

Figura 6.10.1: Imagem dos pontos medidos por espectroscopia Raman na região do eletrólito das composições a) 10B(Sr)+5Al e b) 10B(Sr)+15ZrO₂.

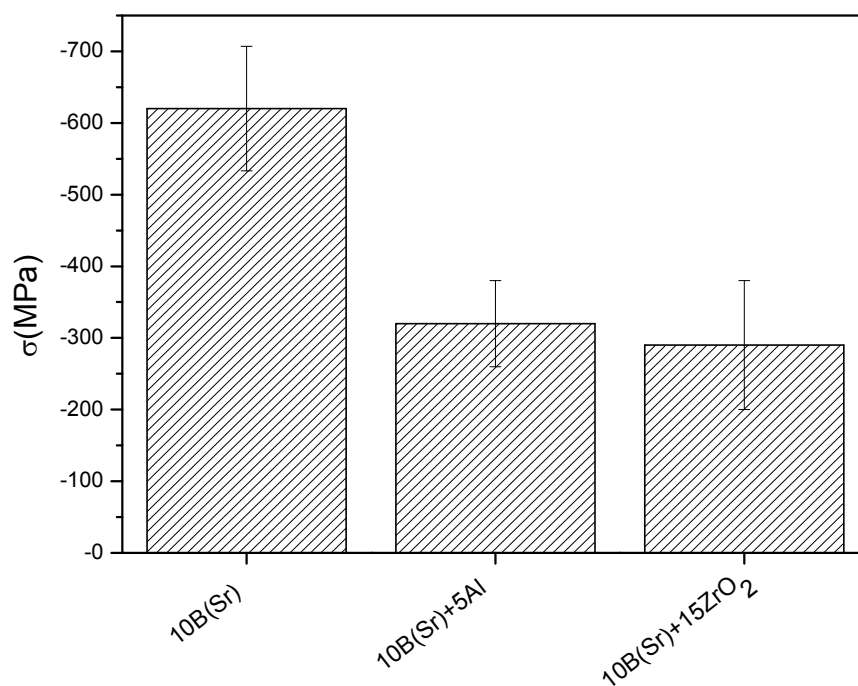


Fonte: a autora.

A Figura 6.10.2 apresenta os resultados de tensão residual das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ medidas por espectroscopia Raman. O procedimento experimental foi o mesmo realizado na seção 4.5.3. Todos os valores de σ foram negativos, indicando uma tensão compressiva. Este resultado é positivo para o eletrólito, uma vez que age para fechar as trincas. É desejável que a tensão, embora compressiva, seja a menor possível. A razão é que uma alta tensão no eletrólito pode resultar em altas tensões contrárias no selante vitrocerâmico devido a segunda lei de Newton. Deste modo, baixas tensões compressivas no eletrólito resultarão em baixas trativas no selante. Em um SOFC, o equilíbrio será entre o aço, o selante vitrocerâmico, o eletrólito e o anodo. As áreas transversais do aço e do anodo tendem a ser muito maiores do que as áreas do selante e do eletrólito. Deste modo, as suas tensões médias serão menores. As tensões médias no

eletrólito e no selante serão maiores. Assim, nota-se que as composições que são melhores são a 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂.

Figura 6.10.2: Tensão residual das composições 10B(Sr), 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ tratadas a 850°C por 10h, obtidas por espectroscopia Raman.



Fonte: a autora.

7. CONCLUSÕES

Nesta tese, observou-se que no vidro 7,5B(Ba) em pó, quando submetido a tratamento térmico a 800°C por 1h, ocorre a cristalização das fases BaMg₂Si₃O₈ e Ba₃SiO₅, com concentrações relativas de 50% e 45%, respectivamente. Com o aumento do tempo, ocorre um decréscimo na concentração relativa da fase Ba₃Si₅O₁₃ e um aumento da concentração da fase BaSi₂O₅ enquanto a concentração relativa da fase BaMg₂Si₃O₈ permanece constante, entre 45% e 50%, para tempos de tratamentos térmicos de até 12h.

O efeito dos ciclos de tratamento térmico na dureza medida por indentação instrumentada dependem do tratamento térmico inicial para as vitrocerâmicas 7,5B(Ba). A amostra sinterizada e tratada por 100h a 800°C e submetida a 50 ciclos de 750°C de 5h não apresentou variação de dureza em comparação com a não ciclada, sendo igual a 7 ± 1 GPa. Já a amostra tratada por 100h a 850°C apresentou um decréscimo de $7,2 \pm 0,4$ GPa da amostra não ciclada para 5 ± 2 GPa da amostra ciclada, um decréscimo de 33%. A ciclagem térmica não altera o valor do módulo elástico para ambos os tratamentos térmicos iniciais, sendo os valores ligeiramente maiores que o do vidro.

A tenacidade à fratura das vitrocerâmicas 7,5B(Ba) não variou com o tempo de tratamento em 800°C de 24h até 800h, sendo igual a $1,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Tensões residuais foram medidas em uniões do vidro 7,5B(Ba) com aço Crofer22APU produzidas por fusão a laser. As tensões no vidro medidas por microindentação foram compressivas e iguais a -290 ± 40 MPa. Já as tensões residuais no aço medidas por difração de raios X utilizando radiação sincrotron foram trativas, variando de 210 a 355 MPa. Os valores das tensões no aço são limitadas pela sua tensão de escoamento plástico. A ciclagem térmica da união causou a relaxação da tensão no aço Crofer22APU de 320 MPa para 210 MPa.

As tensões residuais medidas no eletrólito sobre o ânodo por espectroscopia Raman indicaram tensões residuais compressivas de -480 ± 90 MPa. Já a união de aço/vitrocerâmica 7,5B(Ba)/eletrólito/ânodo tratada termicamente em 850°C por 10h e ciclada causou uma redução nas tensões residuais, entre -150 e -270 MPa.

Dos estudos da composição 10B(Sr) com adição de 5 e 10% em mol de alumina, a melhor composição foi a de 5% por apresentar uma melhor adesão com o aço Crofer22APU. Do estudo sistemático da variação das concentrações de SiO_2 mantendo a razão $\text{MgO}/\text{SrO}=1,5$, a melhor composição foi a com 50% em mol de SiO_2 , por apresentar o coeficiente de dilatação térmica de $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, sendo o mais próximo da dilatação térmica do aço Crofer22APU.

Amostras de vidro 10B(Sr) em pó sinterizadas a 750°C por 24h apresentaram a cristalização da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Após 100h, ocorreu a cristalização de uma outra fase não identificada, possivelmente a fase $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Já para a composição 10B(Sr)+5Al, a fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ foi a primeira a cristalizar. Após 100h de tratamento térmico, surgiu a fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Da análise de EDS da composição 10B(Sr) tratada em 750°C por 24h e 100h, observou-se a cristalização das fases $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e $(1-x)\text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0,3$). Após 800h, observou-se além da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, outros silicatos de Mg e Sr e um silicato de Sr. Já para a composição 10B(Sr)+5Al, observou-se uma menor cristalização da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ quando comparada com a composição 10B(Sr) para 24h de tratamento térmico. Após 800h, observou-se além da presença da fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, a cristalização das fases $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $(1-x)\text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0,2$), e uma fase rica em sílica.

Os valores de dureza das composições 10B(Sr) e 10B(Sr)+5Al diminuíram com tempo de tratamento térmico em 750°C , de 7,8 GPa para 6,5 GPa e de 7,6 para 5,4 GPa, respectivamente, após 24h e 800h. Já para a composição 10B(Sr)+15ZrO₂, a dureza permaneceu constante. O módulo elástico da composição 10B(Sr) permaneceu constante e o da composição 10B(Sr)+5Al decresceu de 105 GPa para 78 GPa após 24h e 800h. O módulo elástico da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ aumentou de 98 GPa para 120 GPa após 800h de tratamento térmico.

A adição de fibras de ZrO₂ provocou um aumento na resistência mecânica à fratura medida por B3B quando comparado com a composição 10B(Sr). A composição 10B(Sr)+5Al apresentou um aumento da resistência mecânica com o tempo de tratamento térmico em 750°C , sendo comparável às amostras de 10B(Sr)+15ZrO₂ para 800h. As mesmas características foram observadas para os testes realizados em 750°C e em temperatura ambiente após 800h de tratamento térmico.

A maior tenacidade à fratura foi observada para a composição 10B(Sr), sendo igual a $1,5 \pm 0,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para os tratamentos térmicos de 100h e 800h em 750°C . A tenacidade à fratura da composição 10B(Sr) foi superior a da composição 7,5B(Ba). O valor de K_{IC} da composição 10B(Sr)+15ZrO₂ decresceu para 800h devido ao aumento da porosidade.

A adesão da composição 10B(Sr) com o aço Crofer22APU, submetida a tratamento térmico de 850°C por 10h foi de $17 \pm 2 \text{ J.m}^2$. Já a adesão das composições 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al possuem um valor mínimo de $9 \pm 2 \text{ J.m}^2$ e $4,0 \pm 0,6 \text{ J.m}^2$, respectivamente. As composições 10B(Sr)+15ZrO₂ e 10B(Sr)+5Al apresentaram melhor autocura que a composição 10B(Sr), sendo superior a composição 10B(Sr)+5Al.

Medidas de tensão residual por espectroscopia Raman no eletrólito em uniões aço Crofer22APU/vitrocerâmica/eletrólito/anodo submetidas a 850°C por 10h indicaram tensões compressivas. A maior tensão residual, de -620 MPa, foi da composição 10B(Sr). As composições 10B(Sr)+5Al e 10B(Sr)+15ZrO₂ apresentaram tensões menores, de -320 MPa e -290 MPa, respectivamente.

De todas as composições a que se mostrou mais promissora mecanicamente foi a 10B(Sr)+15ZrO₂. Ela apresenta melhores resultados de tenacidade à fratura, tensão biaxial, tensão residual (juntamente com a composição 10B(Sr)+5Al) e também boa capacidade de auto cura.

CONCLUSIONES

En esta tesis, se han optimizado una serie de composiciones de materiales vitrocerámicos dentro de los sistemas BaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ y SrO-MgO-B₂O₃-SiO₂, con el objetivo de desarrollar sellos vitrocerámicos con propiedades mecánicas mejoradas para el sellado de pilas SOFC.

Se ha observado que el vidrio en polvo 7.5B (Ba), cuando se somete a un tratamiento térmico a 800 ° C durante 1 h, se produce la cristalización de las fases BaMg₂Si₃O₈ y Ba₃SiO₅, con concentraciones relativas del 50% y 45%, respectivamente. Con el tiempo, hay una disminución en la concentración relativa de la fase Ba₃Si₅O₁₃ y un aumento en la concentración de la fase BaSi₂O₅, mientras que la concentración relativa de la fase BaMg₂Si₃O₈ permanece constante, entre 45% y 50%, para tiempos de tratamiento térmico de hasta 12 h.

El efecto del ciclado térmico calentamiento/enfriamiento sobre la dureza medida por indentación instrumentada depende del tratamiento térmico inicial el vitrocerámico 7,5 B (Ba). La muestra sinterizada tratada durante 100 h a 800 ° C y sometida a 50 ciclos de 750 ° C de 5 h no mostró variación de dureza en comparación con la no ciclada, siendo 7 ± 1 GPa. La muestra tratada durante 100 h a 850 ° C presentó una disminución de 7.2 ± 0.4 GPa de la muestra no ciclada a 5 ± 2 GPa de la muestra ciclada, una disminución del 33%. El ciclo térmico no cambia el valor del módulo elástico para ambos tratamientos térmicos iniciales, siendo los valores ligeramente superiores a los del vidrio.

La resistencia a la fractura de los vitrocerámicos de 7.5B (Ba) no varió con el tiempo de tratamiento a 800°C 24h y 800h, siendo igual a $1.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Se midieron las tensiones residuales en las uniones vitrocerámico 7,5 B (Ba)/acero Crofer22APU producidas por fusión láser. Las tensiones medidas en el vidrio por microindentación fueron compresivas e iguales a -290 ± 40 MPa. Las tensiones residuales en el acero medidos por difracción de rayos X usando radiación sincrotrón fueron a tensión, oscilando entre 210 y 355 MPa. Los valores de tensión en el acero están limitados por su tensión de fluencia plástica. El ciclo térmico de la unión provocó un relajamiento de las tensiones en el acero Crofer22APU de 320 MPa hasta 210 MPa.

La tensión residual medida en el electrolito anódico por espectroscopía Raman indicó tensiones residuales de compresión de -480 ± 90 MPa. La unión de acero / vitrocerámico 7.5B (Ba) / electrolito / ánodo tratado térmicamente a 850°C durante 10h y ciclada también experimentó una reducción en las tensiones residuales, entre -150 y -270 MPa.

De los estudios de la composición 10B (Sr) con adición de 5 y 10% en moles de alúmina se puede concluir que, la composición más adecuada es aquella con 5% porque presenta una mejor adhesión con el acero Crofer22APU. A partir del estudio sistemático de la variación de las concentraciones de SiO_2 manteniendo la relación $\text{MgO} / \text{SrO} = 1.5$, la mejor composición fue aquella con un 50% molaren SiO_2 , ya que presentó el coeficiente de expansión térmica de $10.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, siendo el más cercano a la expansión térmica del acero Crofer22APU.

Las muestras de vidrio 10B (Sr) sinterizadas a 750°C durante 24 h mostraron la cristalización de la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Después de 100 h, cristalizó otra fase no identificada, posiblemente la fase $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Para la composición 10B (Sr) + 5Al, la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fue la primera en cristalizar. Después de 100 h de tratamiento térmico, la fase $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

A partir del análisis de EDS de la composición 10B (Sr) tratada a 750°C durante 24 h y 100 h, se observó la cristalización de las fases $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ y $(1-x) \text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x = 0.3$). Después de 800 h, además de la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, se observaron otros silicatos de Mg y Sr y un silicato Sr. Para la composición 10B (Sr) + 5Al, se observó una menor cristalización de la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ en comparación con la composición 10B (Sr) para tratamiento térmico las 24h. Después de 800 h, además de la presencia de la fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, se observó la cristalización de las fases $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y $(1-x) \text{SrO} \cdot x\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x = 0.2$). y una fase rica en sílice.

Los valores de dureza de las composiciones 10B (Sr) y 10B (Sr) + 5Al disminuyeron con el tiempo de tratamiento térmico a 750°C , de 7.8 GPa a 6.5 GPa y de 7.6 a 5.4 GPa, respectivamente, después de 24h y 800h. Para la composición 10B (Sr) + 15ZrO_2 , la dureza permaneció constante. El módulo elástico de la composición 10B (Sr) permaneció constante y el módulo de composición de 10B (Sr) + 5Al disminuyó de 105 GPa a 78 GPa después de

24h y 800h. El módulo elástico de la composición 10B (Sr) + 15ZrO₂ aumentó de 98 GPa a 120 GPa después de 800 h de tratamiento térmico.

La adición de fibras de ZrO₂ provocó un aumento en la resistencia a la fractura mecánica medida por B3B en comparación con la composición 10B (Sr). La composición 10B (Sr) + 5Al mostró un aumento de la resistencia mecánica con el tiempo de tratamiento térmico en 750°C, siendo comparable a las muestras de 10B (Sr) + 15ZrO₂ a 800h. Se observaron las mismas características para las pruebas realizadas a 750 ° C y a temperatura ambiente después de 800 h de tratamiento térmico.

La tenacidad a la fractura más alta se observó para la composición 10B (Sr), siendo igual a $1.5 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para los tratamientos térmicos de 100h y 800h a 750°C. La tenacidad a la fractura de la composición 10B (Sr) fue mayor que la composición 7.5B (Ba). El valor K_{IC} de la composición 10B (Sr) + 15ZrO₂ disminuyó a 800 h debido al aumento de la porosidad.

La adhesión de la composición 10B (Sr) con acero Crofer22APU, tratado térmicamente a 850 ° C durante 10 h fue de $17 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{m}^2$. La adhesión de las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO₂ y 10B (Sr) + 5Al tienen un valor mínimo de $9 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{m}^2$ y $4.0 \pm 0.6 \text{ J}\cdot\text{m}^2$, respectivamente. Las composiciones 10B (Sr) + 15ZrO₂ y 10B (Sr) + 5Al mostraron mejor autocuración que la composición 10B (Sr), siendo superior la composición 10B (Sr) + 5Al.

Las medidas de tensión residual realizadas por espectroscopía Raman en el electrolito en uniones de acero / vitrocerámico / electrolito / ánodo Crofer22APU sometidas a tratamiento de 850°C durante 10h mostraron siempre ser tensiones a compresión. El mayor estrés residual de -620 MPa fue de la composición 10B (Sr). Las composiciones 10B (Sr) + 5Al y 10B (Sr) + 15ZrO₂ mostraron tensiones menores de -320 MPa y -290 MPa, respectivamente.

De todas las composiciones, la más prometedora mecánicamente fue la 10B(Sr)+15ZrO₂. Ella tiene mejores resultados de resistencia a la fractura, tensión biaxial, estrés residual (junto con la composición 10B(Sr)+5Al) y también una buena capacidad de autocurado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kyoto procol, (n.d.). http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed February 17, 2016).
- [2] PROTOCOLO DE QUIOTO, (n.d.). <http://www.usp.br/qambiental/tefeitoestufa.htm#OqueEh> (accessed February 17, 2016).
- [3] O que é efeito estufa, (n.d.). <http://www.usp.br/qambiental/tefeitoestufa.htm#OqueEh> (accessed February 17, 2016).
- [4] S.R. López, Propiedades termo-mecánicas de sellos vitrocerámicos del sistema RO-MgO-B2O3-SiO2 (R=Ba, Sr) para SOFC., Tese, Universidad Autónoma de Madrid, 2016.
- [5] FUEL CELLS EXPLAINED, (n.d.). http://www.nfrc.uci.edu/3/FUEL_CELL_INFORMATION/FCexplained/index.aspx (accessed April 12, 2016).
- [6] J.M. Thomas, W.R. Grove and the fuel cell, *Philosophical Magazine*. 92 (2012) 3757–3765. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.691216>.
- [7] W.C. Heraeus, Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen, *Z. Elektrotech. Elektrochem*. 6 (1899) 41–43. <https://doi.org/10.1002/bbpc.18990060205>.
- [8] HISTORY, (n.d.). <http://www.fuelcelltoday.com/history#Origins> (accessed April 13, 2016).
- [9] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 6 (2002) 433–455. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00014-X).
- [10] K.S. Weil, The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells, *JOM*. 58 (2006) 37–44. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0052-6>.
- [11] D. Stolten, B. Emonts, eds., *Fuel cell science and engineering: materials, processes, systems and technology*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012.
- [12] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*. 72 (2015) 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>.
- [13] R. CARAM, (n.d.). <http://www.fem.unicamp.br/~caram/capitulo8.pdf> (accessed January 5, 2019).
- [14] E.A. Ticianelli, G.A. Camara, L.G.R.A. Santos, Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, *Quím. Nova*. 28 (2005) 664–669. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400020>.
- [15] J.J.D. Marín, MÉTODOS PARA QUANTIFICAR AS CONTRIBUIÇÕES IÔNICA E ELETRÔNICA EM MATERIAIS CONDUTORES MISTOS: REVISÃO E CRITÉRIOS DE SELEÇÃO, (2016).
- [16] K. Wincewicz, J. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*. 140 (2005) 280–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>.
- [17] A.J. Jacobson, Materials for Solid Oxide Fuel Cells[†], *Chem. Mater*. 22 (2010) 660–674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>.
- [18] L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L.G.J. (Bert) de Haart, H. Nabelek, W.J. Quadackers, U. Reisgen, M.J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R.W. Steinbrech, F. Tietz, I.C. Vinke, Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich, *Fuel Cells*. 7 (2007) 204–210. <https://doi.org/10.1002/fuce.200600039>.
- [19] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, 2nd ed, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [20] E.D. Zanotto, *Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4000 A.C. a 2000 D.C.*, Engenharia de materiais. 1 (1989). <http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/em1-89.pdf>.

- [21] W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed, John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [22] E.D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*. 89 (n.d.) 10.
- [23] A.-M. Hu, K.-M. Liang, M. Li, D.-L. Mao, Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses, *Materials Chemistry and Physics*. 98 (2006) 430–433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.060>.
- [24] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou, Updated definition of glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 501 (2018) 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>.
- [25] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 147 (2005) 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.002>.
- [26] J.G. Heinrich, F. Aldinger, eds., *Ceramic materials and components for engines*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, 2001.
- [27] N. Lahl, K. Singh, L. Singheiser, K. Hilpert, D. Bahadur, Crystallisation kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A = Ba, Ca, Mg), (n.d.) 8.
- [28] J. Brendt, S.-M. Gross-Barsnick, C. Babelot, G. Natour, The influence of ZnO and V₂O₅ on the crystallization behavior of BaO-CaO-SiO₂ glass-ceramic sealants, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 501 (2018) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.032>.
- [29] Z. Huang, L. Luo, L. Liu, L. Wang, L. Cheng, X. Xu, Y. Wu, Effect of Al₂O₃ addition on the non-isothermal crystallization kinetics and long-term stability of BCABS sealing glass for IT-SOFCs, *J Adv Ceram*. 7 (2018) 380–387. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0294-0>.
- [30] L. Liu, L. Luo, L. Wang, L. Cheng, X. Xu, Y. Yu, Y. Qin, Y. Wu, Study on non-isothermal crystallization kinetics of the BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass for IT-SOFCs sealing, *Ceramics International*. 44 (2018) 21277–21283. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.176>.
- [31] C.J.L. López, Sellos vitrocerámicos del sistema RO-BaO-SiO (R=Mg, Zn) 2 para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [32] I.O. Mazali, Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes, O Laboratório de Química do Estado Sólido. (n.d.). http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf (accessed October 16, 2018).
- [33] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press, Inc, Florida, 1988.
- [34] Dilatômetro, TA Instruments. (n.d.). https://www.tainstruments.com/products/dilatometers/?gclid=CjwKCAiA8K7uBRBBEiwACOM4d392iXBcgYuhHYaD2R6jTfom8-n8JTSolagaU-EpGq9tNCaOzI3weRoCfooQAvD_BwE (accessed November 13, 2019).
- [35] Dilatometria, o que é?, LED e MAT. (n.d.). <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/7> (accessed November 13, 2019).
- [36] M.J. Pascual, M.O. Prado, A new method for determining fixed viscosity points of glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*. 46 (2005) 9.
- [37] M.J. Pascual, L. Pascual, A. Durán, Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy., *Physics and Chemistry of Glasses*. 42 (2001) 6.
- [38] B. Cela, S. Sillapawatana, S.M. Gross, T. Koppitz, R. Conradt, INFLUENCE OF FILLER ADDITIVES ON THE EFFECTIVE VISCOSITY OF GLASS-CERAMIC COMPOSITE SEALANTS, (2012) 10.
- [39] L.D. Silva, A.M. Rodrigues, A.C.M. Rodrigues, M.J. Pascual, A. Durán, A.A. Cabral, Sintering and crystallization of SrO-CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics with different TiO₂ contents,

- Journal of Non-Crystalline Solids. 473 (2017) 33–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.07.021>.
- [40] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of instrumental analysis, 6th ed, Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 2007.
- [41] E. El-Meliegy, R. van Noort, Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications, Springer New York, New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1228-1>.
- [42] N. Koga, J. Sestak, Crystal Nucleation and Growth in Lithium Diborate Glass by Thermal Analysis, Journal of the American Ceramic Society. 83 (2004) 1753–1760.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01460.x>.
- [43] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing company, inc, Massachusetts, 1959.
- [44] A.A. Coelho, *TOPAS* and *TOPAS-Academic* : an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, J Appl Crystallogr. 51 (2018) 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>.
- [45] A.M. Maliska, Microscopia eletrônica de varredura, NanoBioDev. (n.d.).
http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf (accessed October 16, 2018).
- [46] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras, CEMM, IDEIA-PUCRS, n.d.
- [47] Zannata, Microscopia eletrônica, Departamento Física Aplicada. (n.d.).
<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev/volumeinter.jpg> (accessed October 17, 2018).
- [48] J.P.G. Ferreira, APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ULTRASSOM PULSO ECO COM CABEÇOTE MONOCRISTAL NA ANÁLISE DE POROSIDADE DE REVESTIMENTOS DE BARREIRA TÉRMICA DEPOSITADOS POR PLASMA, 2014.
- [49] D. Possani, D.L. Rodrigues, F.C. Correia, D. Morais, Ondas Ultrassônicas: teoria e aplicações industriais em ensaios não-destrutivos, RBFTA. 4 (2017).
<https://doi.org/10.3895/rbfta.v4n1.5073>.
- [50] B.M. Fraygola, Caracterização elétrica, dielétrica e anelástica de transições de fase em cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, Universidade Federal de São Carlos, n.d.
- [51] A. Moreno-Gobbi, et al., Módulos elásticos de eletrocerâmicas em função da frequência, (2003).
- [52] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research. 7 (1992) 1564–1583.
- [53] A.C. Fischer-Cripps, Introduction to contact mechanics, Springer, New York, 2000.
- [54] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, Materials Characterization. 48 (2002) 11–36.
[https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(02\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00192-4).
- [55] R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic, T. Lube, Z. Wang, A. Börger, The ball on three balls test—Strength and failure analysis of different materials, Journal of the European Ceramic Society. 27 (2007) 1481–1485.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.034>.
- [56] R. Danzer, INSTITUT FÜR STRUKTUR- UND FUNKTIONSKERAMIK, INSTITUT FÜR STRUKTUR- UND FUNKTIONSKERAMIK. (n.d.). <http://www.isfk.at/de/960/> (accessed October 19, 2018).
- [57] T.L. Anderson, Fracture Mechanics Fundamentals and Applications, Terceira edição, CRC Taylor e Francis, 2005.
- [58] D. Broek, The Practical Use of Fracture Mechanics, (n.d.) 11.
- [59] Intech. (n.d.). <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/zro2-bioglass-dental-ceramics-processing-structural-and-mechanics-characterization> (accessed March 17, 2014).

- [60] V.M. Justo, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA, (2014) 92.
- [61] C28 Committee, Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM International, n.d.
<https://doi.org/10.1520/C1421-10>.
- [62] H. Fischer, A. Waindich, R. Telle, Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results, *Dental Materials*. 24 (2008) 618–622.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.06.021>.
- [63] M. Sakai, R.C. Bradt, Fracture toughness testing of brittle materials, *International Materials Reviews*. 38 (1993) 53–78. <https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.2.53>.
- [64] G. Hlvisolt, D. Munz, T. Fett, A Modified Chevron Specimen for Ceramic Materials, *J American Ceramic Society*. 70 (1987) C-133–C-135. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05670.x>.
- [65] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking, A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces, *Journal of Applied Mechanics*. 56 (1989) 77–82. <https://doi.org/10.1115/1.3176069>.
- [66] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, Determination of the interfacial fracture energies of cathodes and glass ceramic sealants in a planar solid-oxide fuel cell design, *J. Mater. Res*. 18 (2003) 929–934. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0127>.
- [67] L. Grabner, Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered Al_2O_3 , *Journal of Applied Physics*. 49 (1978) 580–583. <https://doi.org/10.1063/1.324682>.
- [68] M.M. Shokrieh, ed., *Residual stresses in composite materials*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2014.
- [69] L. Dantas Rodrigues, *MEDIÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS EM TUBOS VISANDO A DETERMINAÇÃO DE ESFORÇOS EM DUTOS ENTERRADOS, MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO*, 2007.
<https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.10462>.
- [70] P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Residual stress. Part 1 – Measurement techniques, *Materials Science and Technology*. 17 (2001) 355–365.
<https://doi.org/10.1179/026708301101509980>.
- [71] A.C. Larson, R.B.V. Dreele, *GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM*, (n.d.) 231.
- [72] B.H. Toby, *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS, *J Appl Crystallogr*. 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [73] A.D.G. Rodrigues, *Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades*, (n.d.) 9.
- [74] *Espalhamento Raman, PUC-RIO*. (n.d.). https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/4632/4632_3.PDF (accessed November 17, 2019).
- [75] J. Cai, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, Stabilized cubic zirconia: A Raman study under uniaxial stress, *Appl. Phys. Lett*. 62 (1993) 2781–2783. <https://doi.org/10.1063/1.109233>.
- [76] K. Zeng, D.J. Rowcliffe, Vickers indentations in glass - I. Residual stress fields and iso-stress contour maps, *Acta Metall. Mater*. 43 (1995) 1935–1943.
- [77] O. Peitl, F.C. Serbena, V.R. Mastelaro, E.D. Zanotto, Internal Residual Stress Measurements in a Bioactive Glass-Ceramic Using Vickers Indentation: Internal Residual Stress Measurements, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 2359–2368.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03717.x>.
- [78] J. Malzbender, Y. Zhao, Micromechanical testing of glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells, *J Mater Sci*. 47 (2012) 4342–4347. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6286-5>.
- [79] F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust, Mechanical properties and microstructure characterization of zirconia nanoparticles glass composites for SOFC sealant, *Materials Science and Engineering: A*. 552 (2012) 119–124.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.019>.

- [80] F. Heydari, A. Maghsoudipour, Z. Hamnabard, S. Farhangdoust, Evaluation on Properties of CaO–BaO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ Glass–Ceramic Sealants for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Materials Science & Technology*. 29 (2013) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.11.011>.
- [81] H. Abdoli, P. Alizadeh, D. Boccaccini, K. Agersted, Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application, *Materials Letters*. 115 (2014) 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.013>.
- [82] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol–gel coatings on glass, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 36 (2002) 47–103. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00040-7).
- [83] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, *J Mater Sci Lett*. 1 (1982) 13–16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>.
- [84] G.D. Quinn, R.C. Bradt, On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test, *J American Ceramic Society*. 90 (2007) 673–680. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01482.x>.
- [85] J. Malzbender, R.W. Steinbrech, Threshold fracture stress of thin ceramic components, *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (2008) 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.017>.
- [86] S. Rodríguez-López, J. Wei, K.C. Laurenti, I. Mathias, V.M. Justo, F.C. Serbena, C. Baudín, J. Malzbender, M.J. Pascual, Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO–MgO–B₂O₃–SiO₂, *Journal of the European Ceramic Society*. 37 (2017) 3579–3594. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.054>.
- [87] J. Deubener, M. Höland, W. Höland, N. Janakiraman, V.M. Rheinberger, Crack tip fracture toughness of base glasses for dental restoration glass-ceramics using crack opening displacements, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 4 (2011) 1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.04.016>.
- [88] K. Masubuchi, *Analysis of welded structures: residual stresses, distortion, and their consequences*, 1st ed, Pergamon Press, Oxford ; New York, 1980.
- [89] Crofer22APU Material data sheet No. 4046, (n.d.). https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU.pdf (accessed December 2, 2019).
- [90] C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyau, L.-K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources*. 164 (2007) 238–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.089>.
- [91] M. Schlesier, Glass sealings for solid oxide electrolysis cell (SOEC)/solid oxide fuel cell (SOFC) applications., (2014).
- [92] B. Agea-Blanco, S. Reinsch, R. Müller, Sintering and Foaming of Barium Silicate Glass Powder Compacts, *Front. Mater*. 3 (2016). <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00045>.
- [93] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2d ed, Wiley, New York, 1976.
- [94] R.W. Hertzberg, R.P. Vinci, J.L. Hertzberg, *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, Fifth edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2012.